



# Pétrologie et rhéologie des glaces planétaires de haute pression

Baptiste Journaux

## ► To cite this version:

Baptiste Journaux. Pétrologie et rhéologie des glaces planétaires de haute pression. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2013. Français. NNT : 2013ENSL0874 . tel-01017171

**HAL Id: tel-01017171**

**<https://theses.hal.science/tel-01017171>**

Submitted on 2 Jul 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon**

**Sciences de la Terre**

**Laboratoire de géologie de Lyon**

**ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX**

Présentée et soutenue publiquement le 17 décembre 2013

par Monsieur Baptiste Journaux

---

**Pétrologie et rhéologie des glaces planétaires de haute pression**

---

*Directrice de thèse : Mme Isabelle Daniel*

*Après l'avis de :*

*M. David MAINPRICE*

*M. Stefan KLOTZ*

*Devant la commission d'examen formée de :*

*M. Razvan CARACAS, (Ecole Normale Supérieure de Lyon)*

*Mme Isabelle Daniel (Université Claude Bernard Lyon 1)*

*M. Olivier GRASSET (Université de Nantes)*

*M. Stéphane LABROSSE (Ecole Normale Supérieure de Lyon)*

*M. David MAINPRICE (Université Montpellier 2)*

*M. Stefan KLOTZ (Université Pierre-et-Marie Curie, Paris VI)*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Les corps planétaires riches en eau, et leurs glaces</b>	<b>11</b>
1.1 Corps planétaires riches en H <sub>2</sub> O . . . . .	12
1.1.1 Les satellites de glaces . . . . .	12
1.1.2 Les exoplanètes riches en H <sub>2</sub> O : planètes Océans? . . . . .	20
1.1.3 Intérêt pour l'exobiologie . . . . .	25
1.2 Les Glaces de H <sub>2</sub> O . . . . .	28
1.2.1 Diagramme de phase de H <sub>2</sub> O . . . . .	28
1.2.2 Les glaces étudiées au cours de cette thèse . . . . .	31
1.3 Les glaces et mélanges binaires H <sub>2</sub> O-soluté. . . . .	37
1.3.1 Composés moléculaires et clathrates . . . . .	37
1.3.2 Binaires H <sub>2</sub> O-sels . . . . .	39
<b>2 Méthodes expérimentales, analytiques et numériques à haute pression.</b>	<b>49</b>
2.1 Dispositif haute pression, haute température . . . . .	51
2.1.1 Bref historique. . . . .	52
2.1.2 La CED utilisé dans cette étude. . . . .	52
2.1.3 Choix du type de joint . . . . .	53
2.2 La spectroscopie Raman . . . . .	54
2.2.1 Principe . . . . .	54
2.2.2 Spectre Raman des différentes phases de H <sub>2</sub> O étudié durant cette thèse . . . . .	55
2.2.3 Instrumentation Raman pour la mesure in situ en CED . . . . .	56
2.3 Élément de métrologie spécifique à cette étude . . . . .	58
2.3.1 Mesure de la température . . . . .	58
2.3.2 Mesure de la pression . . . . .	58
2.3.3 Estimation du taux de fusion . . . . .	62



2.4	Méthodes analytiques en rayonnement synchrotron . . . . .	63
2.4.1	Source de lumière synchrotron : European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). . . . .	64
2.4.2	Diffraction des rayons X . . . . .	67
2.4.3	Fluorescence X . . . . .	69
2.5	Méthodes numériques . . . . .	73
2.5.1	Modélisation des dislocations : modèle de Peierls Nabarro. . . . .	73
2.5.2	Le calculs ab initio: théorie de la fonctionnelle de densité . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Courbe de fusion de la glace VI et de la glace VII dans le binaire H<sub>2</sub>O-NaCl</b>	<b>81</b>
3.1	Liquidus des glaces VI et VII dans le binaire H <sub>2</sub> O-NaCl . . . . .	83
3.1.1	Résumé de l'article: . . . . .	83
3.2	Solidus de la glace VII dans le binaire H <sub>2</sub> O-NaCl . . . . .	104
3.2.1	Mesure de quelques conditions de solidus . . . . .	104
3.2.2	Effet de NaCl sur la structure de la glace VII . . . . .	106
<b>4</b>	<b>Fractionnement chimique du sel entre le fluide et la glace VI et VII.</b>	<b>109</b>
4.1	Choix du sel analogue . . . . .	111
4.1.1	Possibilités de sels analogues . . . . .	111
4.1.2	Courbes de fusion des glaces VI et VII dans le système H <sub>2</sub> O-RbI . . . . .	112
4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	113
4.2.1	Traitement des données et résultat de fluorescence X . . . . .	114
4.2.2	Résultat des mesures de diffraction des rayons X . . . . .	125
4.3	Discussion et implications en planétologie . . . . .	130
4.3.1	Satellites de glace . . . . .	130
4.3.2	Exoplanètes riche en H <sub>2</sub> O . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Rhéologie de la glace X : étude de l'élasticité et des systèmes de glissements</b>	<b>135</b>
5.1	Calculs préliminaires . . . . .	137
5.1.1	Équation d'état . . . . .	137
5.1.2	Calcul des énergies de fautes d'empilement généralisées . . . . .	138
5.1.3	Élasticité . . . . .	142
5.2	Article . . . . .	144
5.2.1	Résumé . . . . .	144
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>165</b>
	<b>Références</b>	<b>185</b>





## Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Isabelle Daniel et Razvan Caracas pour m'avoir proposé ce sujet passionnant, pour m'avoir fait partager leur vision du travail de chercheur et pour m'avoir appris à manier les différentes techniques utilisées pendant cette thèse.

Je remercie les deux rapporteurs de ce travail de thèse, Stefan Klotz et David Mainprice d'avoir accepté de relire et juger mon travail. Merci également à Olivier Grasset et Stephane Labrosse d'avoir évalué mon travail en tant qu'examinateurs.

Je tiens à remercier très chaleureusement tout les chercheurs, ingénieurs de laboratoire, et post-doctorants m'ayant apporté leur aide durant ce travail de thèse. J'aimerais remercier particulièrement Sylvain Petitgirard, Jean-Philippe Perillat, Hervé Cardon et Gilles Montagnac pour leur aide très précieuse sur les expériences haute pression à l'ENS et à l'ESRF et leurs nombreux conseils. Merci aussi à Lucile Bezacier pour son soutien, ses conseils et nos supers soirées de manip à l'ESRF. Je tiens à remercier tout aussi chaleureusement l'équipe de l'unité de matériaux de l'université de Lille 1, Patrick Cordier pour nos discussions passionnantes et pour son soutien, Philippe Carrez et Karine Gouriet pour nos discussions, leur aide sur la physique des modèles de dislocations et leur accueil très chaleureux lors de mes passages dans le grand nord.

Merci également aux chercheurs du LGL, pour leur soutien et les discussions très enrichissantes durant ces trois années, en particulier Stéphane Labrosse, Cathy Quentin, Yannick Ricard, Thierry Alboussière et Nicolas Coltice. Du côté des doctorants et post-doctorantes, un grand merci à vous tous d'avoir été là : Sébastien, Laurent, Lea, Loraine, Guilhou, Margaux, Anaïs, Marie, Baptiste, Marine, Jess, Klervia, Martin, Martina, Cécile, Romain, Damien, Anouck, Bertrand, Benjamin, Stéphanie, ChEd, Ludo, Julia, Maria et tous ceux que j'oublie !

Merci aussi aux lyonnais d'origine ou d'adoption qui, en essayant de m'arracher à mes nuits de travail, et de sommeil parfois, m'auront offert de belles évasions. Muito obrigado Letitia, Solweig, Julien, Pauline, Luciane, Aurélien, Lucile, Colin, Estelle, Lucy, et tous les autres. Merci aux Grenoblois et assimilés pour les fabuleuses expériences ensemble en montagne, en mer, en France et à l'étranger, et pour mes nombreux bobos et autres traumatismes suite à la consommation excessive de montagne et de ses fruits (fermentés). Solenn et Thomas, Coline et Pierre, Yann, Florian, Claire, Anne et Céline, vraiment merci pour ces super bols d'air trop stylleey!

Merci à mes parents qui m'ont énormément soutenu et aidé durant ces trois années (et indéfectiblement avant bien sûr) et à mes deux petits frères qui auront si bien fait semblant de s'intéresser à mon sujet.

Je garde le(la) meilleur(e) pour la fin, merci Iliana pour ta joie de vivre, ton affection, ton aide, ta patience, tes relectures et tes encouragements, merci, merci merci. Je n'ose imaginer ce que cela aurait pu être sans toi.

Et toi lecteur, si tu ne vois pas ton nom écrit plus haut, sache que je te remercie sincèrement d'avoir lu ces remerciements jusqu'au bout et que je m'excuse de ne pas t'y avoir inclus : la place m'aura manqué et la mémoire sûrement fait défaut.



# Introduction

H<sub>2</sub>O est une des molécules les plus répandues dans notre galaxie; elle est détectée dans une grande variété d'environnements comme dans les nuages moléculaires, les atmosphères stellaires chaudes ou encore dans l'atmosphère et la surface de la majorité des corps du système solaire, même les plus chauds tels que la surface de Mercure (Cernicharo and Crovisier, 2005; Hanslmeier, 2011; Lawrence et al., 2013). Les corps planétaires au-delà de la "snow line" ont accréte de grandes quantités de volatils et notamment du H<sub>2</sub>O qui en est l'un des constituants majoritaires. L'intérieur de ces corps riches en H<sub>2</sub>O est composé de nombreuses phases de haute pression, et en particulier des glaces de H<sub>2</sub>O dense. Ces différentes phases de glace de H<sub>2</sub>O ont des structures cristallographiques distinctes dépendantes des conditions thermodynamiques au sein de ces corps planétaires. La connaissance de leur stabilité et de leur propriétés physiques est un sujet important de recherche en planétologie afin de permettre de modéliser correctement l'intérieur et l'évolution de ces corps.

Les glaces de haute pression sont, selon toute vraisemblance, en équilibre avec de nombreux types de composés volatils, accumulés lors de l'accrétion, mais aussi avec les produits d'altération des silicates présents dans leur noyau. La possible présence d'un océan d'eau liquide profond suscite actuellement un grand intérêt en exobiologie, car celui-ci pourrait être alimenté en solutés provenant du manteau silicaté. Dans le cas des corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O de grande taille, la présence d'un manteau de glace de haute pression entre l'océan et le manteau silicaté représente un obstacle important aux possibilités d'échange au cours des temps géologiques. Les possibilité d'échange de soluté et en particulier de sels sont selon toute vraisemblance dépendantes de l'influence de ces solutés sur les mécanismes d'échange comme la circulation de fluide ou la convection thermo-chimique au sein de la glace de haute pression.

Parmi tous les composés d'intérêt en planétologie, le NaCl a reçu relativement peu d'intérêt. Ce travail de thèse s'est donc concentré sur la détermination expérimentale de données thermodynamiques sur les systèmes H<sub>2</sub>O-sels et H<sub>2</sub>O-NaCl en particulier. L'acquisition de ces données passe par la réalisation d'expériences d'équilibre de phases sous haute pression et haute température afin de mesurer *in situ* la fusion des glaces de haute pression VI et VII dans le système H<sub>2</sub>O-NaCl, mais aussi d'étudier le partage du sel entre ces glaces et le fluide aqueux. Pour les corps planétaires plus large riches en H<sub>2</sub>O, une glace de ultra-haute pression, la glace X compose une partie importante de leur manteau de glace de H<sub>2</sub>O. La

rhéologie de cette glace a un impact important sur la convection des manteaux de ces corps planétaires et donc sur leur capacité de transport de composés chimiques. Une autre partie de ce travail de thèse s'est donc portée sur l'étude de la rhéologie de la glace X en utilisant des outils théoriques et numériques.

Le chapitre 1 regroupe les caractéristiques physiques connues et supposées des corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O comme les satellites de glace ou les exoplanètes océan. Les différents types de glace, leurs structures et leurs propriétés sont décrits dans une seconde partie. Enfin l'influence des principaux solutés d'intérêt en planétologie est développée dans la dernière partie de ce premier chapitre.

Les techniques expérimentales et numériques, ainsi que les méthodologies utilisées sont décrites dans le chapitre 2 de ce manuscrit. La cellule à enclume en diamant couplée avec un dispositif de chauffage résistif a permis des observations *in situ* des systèmes H<sub>2</sub>O-sel à haute pression et haute température. Ce dispositif a été couplé avec plusieurs techniques d'analyses *in situ* : la spectroscopie vibrationnelle Raman ainsi que la diffraction des rayons X et la fluorescence X, source synchrotron. Les méthodes numériques utilisées afin de modéliser les systèmes de glissement préférentiels au sein de la glace X sont décrites en fin de chapitre. Dans un premier temps est présenté le modèle de Peierls-Nabarro, permettant de déterminer la structure de coeur des dislocations ainsi que les systèmes de glissement dominant. Dans un second temps, le calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité est introduit. Celui-ci a servi à calculer la compressibilité, les propriétés élastiques et les  $\gamma$ -surfaces des plans denses de la glace X.

Dans le chapitre 3 de ce manuscrit sont détaillés les résultats obtenus sur l'influence du NaCl sur les courbes de fusions de la glace VI et de la glace VII sous la forme d'un article publié dans le journal *Icarus*. Dans cet article est développé l'influence du NaCl sur les possibilités d'échange entre le manteau silicaté et l'océan profond au sein de large satellites de glace. Je présente par la suite des résultats préliminaires sur le solidus du système H<sub>2</sub>O-NaCl.

Le chapitre 4 de ce manuscrit s'intéresse au partage du sel analogue au NaCl, le RbI entre les glaces de haute pression et le fluide aqueux. Les données expérimentales ont été obtenues sur la ligne de haute pression ID-27 de l'ESRF. Les possibles implications des résultats obtenus sur la structure, la dynamique, et les échanges de solutés au sein des corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O sont ensuite discutés.

Les résultats des calculs de rhéologie de la glace X sont présentés dans le chapitre 5 sous la forme d'un article prochainement soumis à *Geophysical Research Letters*. Le détail des calculs préliminaires est décrit en préambule de ces résultats.

## **Chapitre 1**

# **Les corps planétaires riches en eau, et leurs glaces**



## 1.1 Corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O

Certains corps planétaires ont la particularité d'être composés en grande partie de H<sub>2</sub>O. C'est le cas des corps formés au delà de la ligne de glace ou "frost line", c'est à dire la distance théorique à l'étoile de l'isotherme de condensation de la glace de H<sub>2</sub>O. Au sein de la nébuleuse primitive, les faibles températures au delà de cette limite permettent l'accrétion de nombreux composés volatils en plus des autres condensats métalliques et silicatés qui donnent naissance à des planétésimaux et ensuite potentiellement à des planètes et des satellites riches en volatils (Cole and Woolfson, 2002). La ligne des glaces du système solaire est située à environ 5 unités astronomiques<sup>1</sup> (Mumma et al., 2003) et sépare les planètes telluriques des géantes Joviennes.

Il existe une grande variété de corps se formant au delà de la frost line, par exemple les planètes de type "géante de gaz" ou "de glace" (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune), leurs lunes de divers tailles, aussi appelées "satellites de glace", ainsi qu'une grande variété de plus petits corps, tels les objets trans-neptuniens (Tran-Neptutian Object - TNO) ou les comètes provenant des confins du système solaire.

Au sein des plus gros satellites de glace et des plus gros corps planétaires, la pression au sein des couches riches en H<sub>2</sub>O est suffisante pour permettre l'existence de glace dense, dite de haute pression. Seul les satellites ayant des rayons supérieurs à 2000 km possèdent des pressions permettant la stabilité de ce genre de phases, ainsi que certain type d'exoplanètes très riches en H<sub>2</sub>O, appelées "les planètes océans". Ce sont donc ces objets qui nous intéresseront et dont les caractéristiques connues seront détaillées dans cette partie.

### 1.1.1 Les satellites de glaces

#### Caractéristiques générales

Les quatre principaux satellites de Jupiter, Io, Europe, Ganymède et Callisto, ont été découverts par Galilée le 7 janvier 1610 (Galileo, 1610). Ce n'est que 45 ans plus tard que le plus gros satellite de Saturne, Titan, sera découvert par Christiaan Huygens (Huygens, 1656). De nombreuses autres lunes ont été découvertes depuis, Jupiter compte actuellement 67 lunes et Saturne en possède 62<sup>2</sup>. Le tableau 1.1 représente un résumé des caractéristiques des plus grosses lunes (rayon > 1500 km).

Io et Europe avec des densités supérieures à 3, sont essentiellement composées de silicates, et d'une quantité significative de H<sub>2</sub>O. Pour Europe, dont la densité est un peu plus faible, la part de H<sub>2</sub>O est de toute évidence un peu plus grande. Les plus gros satellites, Ganymède, Callisto et Titan, qui nous intéressent ici sont beaucoup moins denses et suggèrent une teneur en H<sub>2</sub>O beaucoup plus importante, de l'ordre de 30 à 50 % en masse (Consolmagno and Lewis, 1978; Kuskov and Kronrod, 2005). Les

<sup>1</sup> 1 U.A. =  $1.5 \cdot 10^{11}$  m

<sup>2</sup> NASA Solar System Dynamics : <http://ssd.jpl.nasa.gov/?satellites>

Tableau 1.1: Caractéristiques physiques des plus gros satellites de Jupiter et Saturne. Les données de rayons et de masses volumiques sont issues de De Pater and Lissauer (2010).

Nom	Rayon (km)	Densité	Moment d'inertie $\frac{C}{MR^2}$	Référence
Io	1821.6(5)	3.528(6)	0.37685(35)	Anderson et al. (2001b)
Europe	1560.8(0.5)	3.013(5)	0.346(5)	Anderson et al. (1998)
Ganymède	2631.2(1.7)	1.942(5)	0.3105(28)	Anderson et al. (1996)
Callisto	2410.3(1.5)	1.834(4)	0.3549(42)	Anderson et al. (2001a)
Titan	2574.73(9)	1.882(1)	0.342	Iess et al. (2010)

premières détections de glace d'eau à la surface de ces satellites par spectroscopie depuis la Terre (Kuiper, 1957; Moroz, 1965; Pilcher et al., 1972) ont été confirmées lors des survols par les sondes Voyager 1 et 2 (JPL-NASA) lancées en 1977. Ces dernières ont permis d'obtenir les premières images des surfaces de ces satellites montrant la présence d'activité géologique de surface, y compris sur des corps de dimension réduite (Johnson, 2005). L'observation de figures tectoniques récentes et de resurfaçage sur Europe et Ganymède ainsi que la présence de volcanisme sur Io (Prockter et al., 2010) (Figure 1.1), ont motivé l'envoi de sondes dédiées à l'étude de ces systèmes : Galileo (JPL-NASA) en 1989, Cassini-Huygens (NASA/ESA) en 1997, ainsi que la prochaine mission JUpiter ICy Moon Explorer (JUICE) actuellement prévue pour 2022 (Grasset et al., 2013).

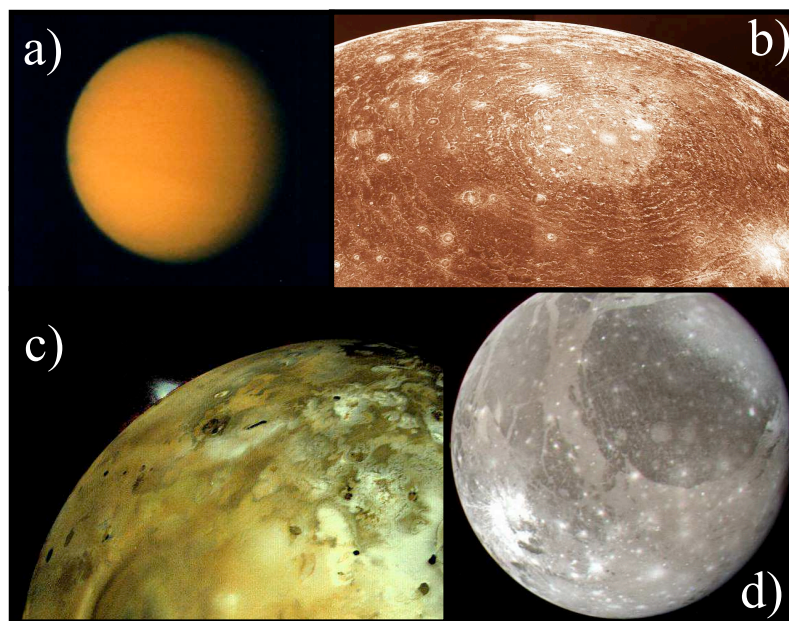


Figure 1.1: Photographies prises par les sondes Voyager 1 et 2. a) Titan par Voyager 2. b) Cratère multi-annulaire Valhalla sur Callisto par Voyager 1. c) Eruption volcanique sur Io. Voyager 1. d) Ganymède par Voyager 2. Source : <http://voyager.jpl.nasa.gov/>.

L'arrivée autour de Jupiter en 1995 pour Galileo et autour de Saturne en 2004 pour Cassini-Huygens a permis la cartographie de la surface d'une partie de leurs satellites. Le resurfaçage et le cryo-volcanisme

observé à la surface de plusieurs de ces corps (Prockter et al., 2010) témoigne de l'importance de l'activité interne permise par le chauffage interne de marée (Showman and Malhotra, 1997; Tobie, 2003; Hussmann et al., 2010). L'étude de leur structure profonde est donc la clé permettant de comprendre leur activité interne. Les premières mesures liées à l'étude de leurs structures internes ont été réalisées grâce à des mesures gravimétrique et magnétométrique (Sohl, 2002).

L'obtention de données gravimétriques a permis d'obtenir le moment d'inertie réduit  $\frac{C}{MR^2}$ , où  $C$  est le moment d'inertie axiale,  $M$  la masse de l'objet et  $R$  son rayon. Cette valeur indique le degré de différenciation d'un corps. Ainsi, une boule avec une répartition de masse interne parfaitement homogène aura un moment d'inertie réduit de 0.4. Lorsque la répartition de la masse est hétérogène, cette valeur diminue. Les valeurs de moment d'inertie globalement inférieures à 0.4 pour les gros satellites de glaces (Tableau 1.1) montrent une structure interne relativement différenciée. Ganymède possède le moment d'inertie réduit le plus faible, ce qui indique une différenciation assez poussée en un noyau silicaté et une couche riche en H<sub>2</sub>O plus externe. Pour les autres satellites, les valeurs de  $\frac{C}{MR^2}$  plus élevées seraient l'indice d'une différenciation incomplète, où silicate et glaces ne se seraient pas totalement ségrégués.

### Formation et évolution

Cette partie s'intéresse à la formation des satellites dit "réguliers", par opposition aux satellites "irréguliers" dont les orbites sont souvent inclinées, avec de grandes excentricités, parfois rétrogrades et probablement capturées gravitairement, comme pour Triton, la plus grande lune de Neptune (Pater and Lissauer, 2001).

Les modèles de formation des satellites de glace s'inspirent principalement des modèles de formation des systèmes planétaires. De fait, la formation des satellites est intimement liée à la formation de leur planète centrale. La formation de Jupiter et Saturne est actuellement modélisée à partir de l'accrétion de gaz encore présent dans la nébuleuse primitive autour d'un noyau solide de roches et de glaces pré-existants d'environ  $10 \cdot R_{\oplus}$  (Bodenheimer and Pollack, 1986). La capture gravitaire de gaz et de poussières provenant de la nébuleuse primitive au sein de sa sphère d'influence, dit rayon de Roche ou de Hill, va alors former un disque circum-planétaire autour de ce noyau protoplanétaire. Quand la planète se forme au delà de la "frost line", ce mélange de gaz et de poussières est riche en volatils comme H<sub>2</sub>O et en diverses molécules organiques comme NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ou encore CO<sub>2</sub> (Lissauer and Stevenson, 2007, et références incluses).

Les satellites de glaces se forment au sein de ce disque circum-planétaire à la fin de l'accrétion du gaz sur la planète centrale à partir des poussières encore présentes. Le gradient de composition au sein du nuage proviendrait du gradient de température, plus froid vers les zones externes. H<sub>2</sub>O peut se condenser dans les régions centrales à cause de sa température de condensation relativement élevée. Les molécules organiques plus volatiles comme NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> ou encore CO se condensent dans les régions les plus froides et donc plus éloignées de la planète centrale (Canup and Ward, 2002). La densité initiale du nuage circum-planétaire, son gradient thermique, compositionnel et son évolution sont très dépendants des paramètres initiaux et il

n'existe pas de consensus permettant d'expliquer précisément les variations de composition, notamment pour les lunes de Saturne. Le lecteur intéressé peut se référer aux résumés bibliographique détaillés des différentes simulations effectuées sur la formation des satellites autour des géantes réalisés par Coradini et al. (2010) et Mosqueira et al. (2010).

Le matériel de cette sub-nébuleuse riche en silicates, en glaces et en différentes molécules organiques a formé ensuite des planétésimaux de taille variable allant du mètre à quelques kilomètres (Pollack et al., 1996; Mosqueira et al., 2010). La formation des satellites se fait par accrétion du matériel du disque circumplanétaire dans un temps très court, de l'ordre  $10^4$  à  $10^6$  ans (Schubert et al., 2010). Le matériel silicaté est a priori très proche de celui du matériel ayant formé les astéroïdes, mais n'a probablement pas connu de métamorphisme thermique durant l'accrétion (Sohl et al., 2010). Certains satellites se sont probablement formés durant des périodes plus tardives à partir de l'accrétion de planétésimaux, similaires à des chondrites carbonnés de type CI/CM, ayant probablement subi de l'altération hydrothermale et contenant des phases hydratées, oxydées et des sels (Kargel, 1991). Pour les satellites de plus de 1000 km de rayon, l'énergie d'accrétion serait suffisante pour faire fondre la glace des couches externes et permettre aux silicates accrétés de sédimenter au-dessus d'un coeur de roche et de glace (Kirk and Stevenson, 1987; Grasset et al., 2000; Schubert et al., 2010). Une fois l'accrétion terminée, les satellites, formés principalement de silicates

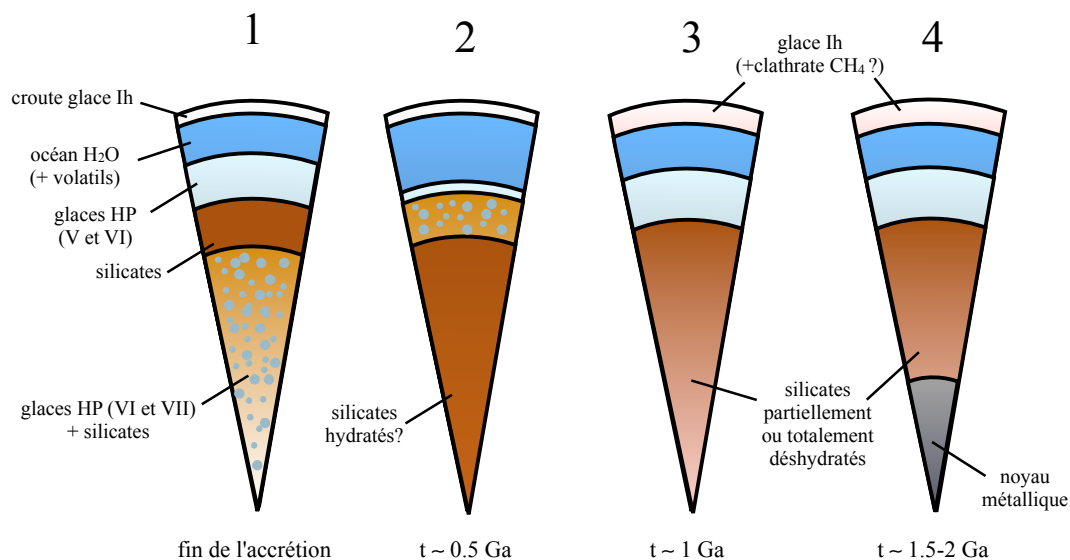


Figure 1.2: Schéma de l'évolution des gros satellites de glace après accrétion. 1 : Après accrétion, l'intérieur indifférencié est composé de glace et de silicate indifférencié, d'une couche de silicates, et d'une couche riche en H<sub>2</sub>O et en volatils plus ou moins cristallisée. 2 : Retourneement du noyau du à l'instabilité gravitationnelle de l'état 1. 3 : En fonction de l'intensité des sources de chauffage internes (radioactivité, chauffage de marée, etc.), séparation glace/silicates, déshydratation des silicates et refroidissement progressif du satellite. 4 : Si la température de fusion du fer est atteinte, formation d'un noyau métallique. Modifié d'après Choukroun (2007)

et de glaces de H<sub>2</sub>O, commencent à se différencier (Figure 1.2). La structure gravitairement instable à la fin

de l'accrétion peut perdurer pendant plus de 100 Ma (Kirk and Stevenson, 1987). Par la suite, la désintégration des éléments radioactifs contenus dans les phases silicatées (<sup>26</sup>Al si le satellite se forme assez vite et <sup>40</sup>K, notamment), l'énergie d'accrétion, l'énergie latente de cristallisation de la glace, et la chaleur libérées par les réactions d'hydratation des minéraux permettent l'augmentation de la température (Hussmann et al., 2010; Schubert et al., 2010). Ceci diminue fortement la viscosité du noyau silicates/glace et permet de faciliter un possible retournement du noyau (Kirk and Stevenson, 1987).

Lors de l'augmentation de la température au cours du temps, des poches de fluide aqueux ont pu se former à l'intérieur de ces satellites indifférenciés. Ceci a sans doute facilité la différenciation. La présence de composés organiques, tels que ceux attendus dans le système solaire externe (e.g. NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCl, H<sub>2</sub>S, CO, CO<sub>2</sub>) ou de sels comme NaCl, MgSO<sub>4</sub>, KCl issus de l'altération des roches silicatées (Zolotov, 2012), permet d'abaisser la température eutectique en dessous de la température de fusion de l'eau pure, permettant d'accélérer d'autant plus la différenciation. La présence de ces solutés a donc pu jouer un rôle majeur dans l'évolution primitive de ces satellites, bien que leurs effets sur la fusion des glaces restent encore mal contraints.

La fusion des glaces au sein des satellites indifférenciés, due à l'augmentation de température, permet donc la différenciation roche/glace, mais aussi l'hydratation des silicates au cours de la différenciation et l'apparition d'un océan profond. Un taux de différenciation élevé résulte en une structure comprenant un manteau silicaté recouvert d'une couche riche en H<sub>2</sub>O. C'est à priori le cas pour Ganymède, dont le moment d'inertie réduit est relativement faible (tableau 1.1) (Anderson et al., 1996; Kuskov and Kronrod, 2005). Cette couche riche en H<sub>2</sub>O serait composée de glace Ih en surface, de clathrates de molécules organiques (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, entre autres) (Schubert et al., 2010), et potentiellement d'une partie liquide, si la température interne est suffisamment élevée pour franchir la courbe de fusion de la glace Ih (Figure 1.3). L'inversion de la pente de Clapeyron de la transition liquide/glace pour les glaces de haute pression induit la formation en profondeur de glace III V, et/ou VI selon le profil thermique (Figure 1.3). Dans le cas de Titan ou Callisto, la séparation des silicates et de la glace est a priori incomplète et le centre de ces satellites est probablement constitué d'un mélange de glace de haute pression et de silicates hydratés (Nagel and Breuer, 2004; Tobie et al., 2005; Fortes, 2012). L'origine d'une telle différence de degré de différenciation au sein des satellites de glace n'est pas encore comprise, cependant Tobie (2003); Tobie et al. (2005) ont montré qu'au sein des plus gros satellites tels que Titan, Ganymède et Callisto, le chauffage interne par désintégration radioactive domine par rapport au chauffage de marée, avec les excentricités de leurs orbites actuelles. Cependant, ces excentricités ont pu être plus importantes dans le passé (Showman and Malhotra, 1997). Pour des excentricités supérieures à 0.1, le chauffage par marée devient significatif durant le processus de différenciation (Tobie, 2003). Des différences d'excentricité initiale pourraient alors expliquer le contraste de différenciation entre Ganymède et Callisto. La différence de temps d'accrétion peut aussi être une explication. Ainsi, si le satellite se forme tardivement, peu de Al<sup>26</sup> sera présent dans

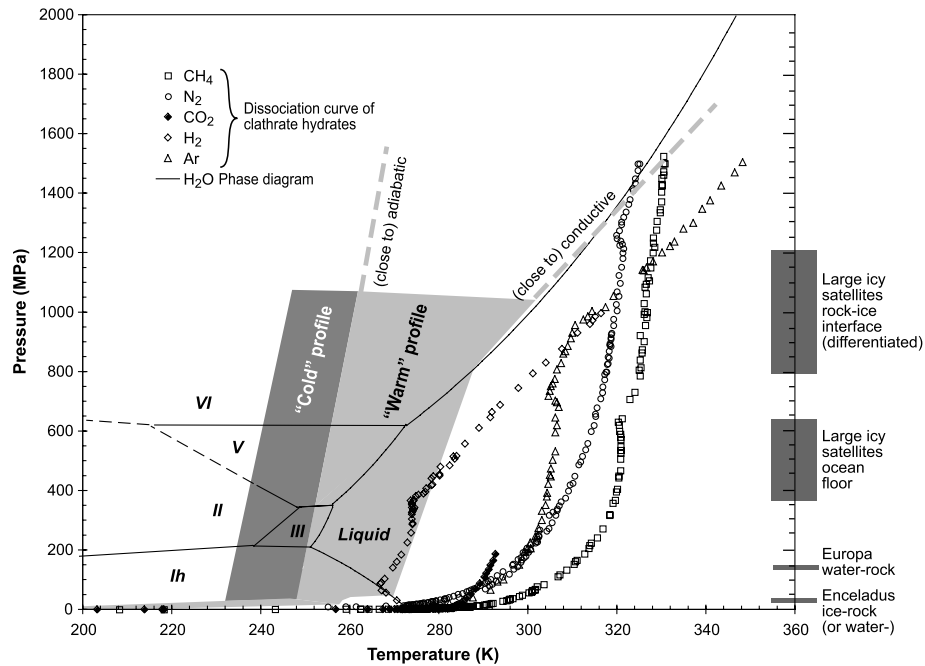


Figure 1.3: Diagramme de phase des glaces de H<sub>2</sub>O et de la dissociation des hydrates de gaz dans un espace pression - température pertinent dans le cas de la couche externe riche en H<sub>2</sub>O des satellites de glace (Sohl et al., 2010). Les zones grisées représentent les profils thermiques "chauds" et "froids" possibles au sein de ces satellites.

les silicates accrétés ( $t_{1/2} = 700\,000$  ans) limitant ainsi le chauffage interne et donc la différenciation du satellite.

Comme illustré dans la figure 1.2, la structure interne actuelle d'un satellite de glace dépend des sources de chaleurs, de l'histoire d'accrétion et de la présence de composé "anti-gel". L'existence d'un océan profond dépend essentiellement de la quantité de chaleur produite par radioactivité, de chaleur libérée par dissipation visqueuse lors de la différenciation, et de la dissipation de marée permettant de préserver une couche de H<sub>2</sub>O liquide en profondeur. Cependant, au cours du refroidissement progressif du satellite, l'océan cristallise et évolue chimiquement jusqu'à sa disparition complète le cas échéant. La concentration de l'océan en solutés moléculaire et en sels dépend alors des coefficients de partage de ces composés dans la glace de basse et de haute pression, ainsi que des possibles apports de fluide hydrothermaux provenant du noyau silicaté. Ces apports peuvent se faire par migration de fluide aqueux moins dense que la glace ou par transport par des mouvements de convection au sein de la couche de glace dense.

### Structure interne des larges satellites de glaces : un océan salé en profondeur?

La quatrième lune de Jupiter, Callisto, possède un important moment d'inertie réduit de 0.3549, suggérant un faible degré de différenciation. Cependant, les mesures de champ magnétique autour du satellite semblent montrer la présence d'une couche conductrice superficielle (Khurana et al., 1998). Ceci est interprété

comme un fort indice d'un océan de H<sub>2</sub>O liquide comportant des sels dissouts sous une couche de glace au maximum de 300 km d'épaisseur et potentiellement de concentration comparable à celle des océans terrestres (Zimmer et al., 2000). Nagel and Breuer (2004) ont montré en modélisant l'évolution thermique et dynamique de Callisto, que l'existence d'un océan liquide à 100-200 km de la surface, nécessite la présence de solutés abaissant la température de fusion comme l'ammoniaque, le méthane ou les sels. Un tel océan aurait une épaisseur d'environ 250 à 300 km (Kuskov and Kronrod, 2005). Le reste du manteau de Callisto serait composé d'un mélange de glaces de haute pression et de silicate non différencié et éventuellement d'un noyau de taille réduite formé d'un mélange fer-silicates (Kuskov and Kronrod, 2005). La faible évolution interne de Callisto, stoppée entre l'étape 1 et 2 (Figure 1.2), est compatible avec les observations de sa surface - une des plus intensément cratérisées du système solaire (Zahnle et al., 1998).

Pour Ganymède, la troisième lune de Jupiter, l'interprétation des données gravimétriques indique une épaisseur de H<sub>2</sub>O d'environ 800 km au dessus d'un manteau silicaté et d'un noyau métallique d'environ 800 km pour un rayon total d'environ 2630 km (Figure 1.4) (Anderson et al., 1996). L'épaisseur des différentes couches dépend fortement de la composition des silicates choisies pour représenter le manteau et la quantité de soufre dans le noyau (Sohl, 2002). Les mesures de champs magnétiques lors de plusieurs survols par la sonde Galileo ont montré l'existence d'une couche conductrice à environ 150 km de profondeur interprétée comme étant un océan contenant des électrolytes (Kivelson and Khurana, 2002). Compte tenu de l'importante épaisseur de la couche riche en H<sub>2</sub>O, les conditions de pression et de température permettent la formation de glace dense de haute pression, glace V et/ou VI à la base de l'océan allant jusqu'à des pressions de 1.2 GPa (Figure 1.3) (Sohl et al., 2010). L'épaisseur d'une telle couche de glace dense reste incertaine car elle dépend fortement du gradient thermique et de la présence de solutés dans l'océan, tels que l'ammoniaque, le méthane ou de sels comme MgSO<sub>4</sub> ou encore le NaCl (Grasset and Pargamin, 2005; Sohl et al., 2010; Vance et al., 2013). La présence d'une telle couche de glace dense entre les silicates et l'océan profond est un frein important à l'échange chimique entre l'océan et le noyau silicaté. Les fluides hydrothermaux doivent alors pouvoir migrer par instabilité gravitaire, ou la convection de la couche de glace dense doit être suffisamment vigoureuse pour permettre la remontée de poche riche en électrolyte. La capacité des fluides riches en solutés à migrer à travers cette couche de glace est encore inconnu car l'évolution de la densité des fluides aqueux en fonction de la composition sous ces conditions de pression et de température reste encore peu étudiée. L'existence de cette couche de glace dense est donc souvent désignée comme une limite pour l'habitabilité des gros satellites de glace (Lammer et al., 2009; Raulin et al., 2010). Les pressions au centre de Ganymède sont estimées à environ 10 GPa (Sohl, 2002; Hauck et al., 2006), il est donc possible que la glace VII ait été, et soit encore présente dans le noyau de Ganymède.

Titan, la quatrième lune de Saturne, possède un moment d'inertie intermédiaire entre celui de Callisto et de Ganymède. Plusieurs modèles de sa structure interne supposent l'existence d'un océan en profondeur contenant de l'ammoniaque dilué (Lunine and Stevenson, 1987; Stevenson, 1992; Sohl et al., 2003; Tobie

et al., 2005), compatible avec les observations de découplage mécanique entre la surface et le reste du corps (Lorenz et al., 2008) et de résonance de Schumann (Béghin et al., 2010). La mesure précise du moment d'inertie réduit par Iess et al. (2010) a permis à Fortes (2012) de montrer la nature relativement uniforme du noyau de Titan (Figure 1.4). Dans ce dernier modèle, Titan serait composé d'un noyau de silicates de type chondrite carbonée CI hydratée d'environ 2000 km de rayon. Ce noyau serait surmonté par une couche de glace VI, d'un océan global riche en ammoniac, puis d'une croûte de glace et de clathrates mécaniquement découplée de l'océan sous-jacent (Lorenz et al., 2008). Un manteau silicaté hydraté, permet de reproduire fidèlement le moment d'inertie réduit. Cependant, la modélisation thermique (Castillo-Rogez and Lunine, 2010) prédit une déshydratation partielle des serpentines du manteau de Titan à environ 900 K (Perrillat et al., 2005; Chollet et al., 2011). Le moment d'inertie reste compatible avec celui observé si moins de 20% du noyau est déshydraté (Castillo-Rogez and Lunine, 2010; Fortes, 2012). Les auteurs suggèrent alors la migration de fluides aqueux chauds résultant de la déshydratation vers le manteau glacé. La stabilité de ces fluides et leur comportement à l'interface silicate/glace VI sont contrôlés par la température et la chimie du fluide. Comme suggéré par Zolotov (2012), la composition des fluides aqueux en contact avec du matériel chondritique de type CI est dominé par les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  pour des rapports eau/roche faibles. On comprend alors l'importance de contraindre la stabilité des fluides riches en NaCl dans les conditions du manteau de Titan, à des pressions comprises 0.9 et 4.9 GPa (Fortes, 2012).

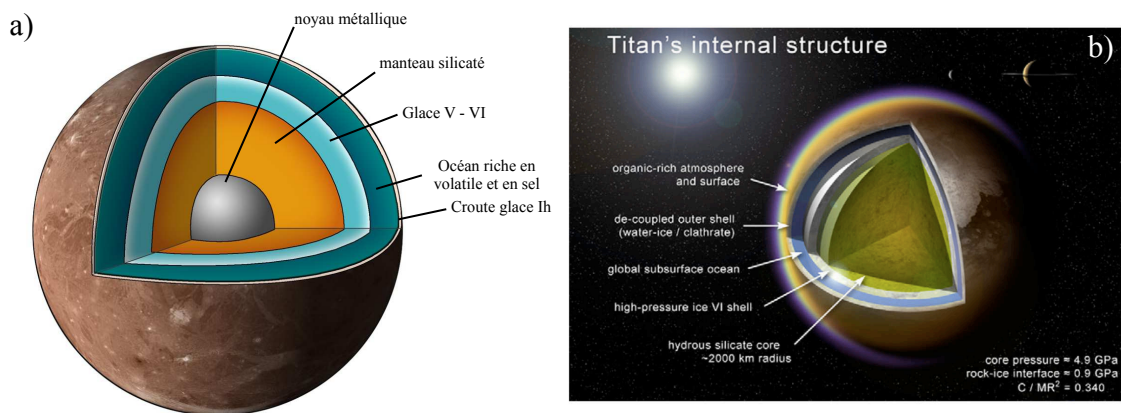


Figure 1.4: Structure interne de a) Ganymède (structure d'après Anderson et al. (1996)); b) Titan (Fortes, 2012).

D'autres indices suggèrent la présence de sel, et plus particulièrement de NaCl, dans les satellites de glaces. L'observation éventuelle de sulfates riches en magnésium comme  $\text{MgSO}_4$  et en Na comme la blödite ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) à la surface d'Europe indiquerait l'existence de dépôts provenant d'un océan profond (Carlson et al., 2009; Shirley et al., 2010; Dalton et al., 2012). Du  $\text{MgSO}_4$  a également été observé à la surface de Ganymède (McCord et al., 2001). L'absence de détection de NaCl dans l'ensemble de la littérature est à interpréter avec prudence. Dans la mesure où le spectre de réflectance de NaCl dans le proche infra-rouge ne comporte aucune bande d'absorption permettant une



claire identification Brown and Hand (2013). Les sulfates à la surface des satellites Galliléens pourraient résulter de réactions d'irradiation entre les phases endogènes présentes en surface et le soufre provenant de Io (Brown and Hand, 2013). Selon Brown and Hand (2013) ces phases endogènes pourraient être des composés chlorés. Cependant, d'autres mesures sont nécessaires afin de déterminer la nature exacte des dépôts.

L'analyse de particules riches en Na provenant des geysers du pôle sud d'Encelade, petite lune de Saturne ( $R = 252$  km), suggère l'existence d'un réservoir liquide de H<sub>2</sub>O riche en NaCl (Postberg et al., 2009, 2011). Cette observation, bien que réalisée sur un satellite beaucoup trop petit pour contenir des phases de haute pression de la glace de H<sub>2</sub>O, montre que sur l'unique échantillonnage actuel d'un réservoir aqueux profond, les sels sont bien présents.

En résumé, la présence de NaCl dissous dans les réservoirs aqueux au sein des satellites de glace, est fortement probable tout au long de leur évolution et dans une grande variété de conditions de pression et de température. De possibles fluides riches en H<sub>2</sub>O sont présents lors de l'initiation de la différenciation à l'équilibre avec les glaces Ih, II, III, VI, et VII pour les plus gros satellites, dont la pression au centre peut atteindre 4.9 GPa pour Titan et 10 GPa dans le cas de Ganymède. L'étude de l'équilibre des glaces de H<sub>2</sub>O dans le binaire NaCl-H<sub>2</sub>O est importante afin de mieux contraindre la formation des couches de glace denses en profondeur de Ganymède et de Titan au cours de leur refroidissement, ainsi que la faculté de la circulation des saumures provenant de la déshydratation du manteau silicaté.

### 1.1.2 Les exoplanètes riches en H<sub>2</sub>O : planètes Océans?

#### Introduction

Les exoplanètes sont des objets astronomiques orbitant autour d'autres étoiles dont la masse est inférieure à celle nécessaire au déclenchement de la fusion thermonucléaire du deutérium estimée autour de  $13.6 M_J$ <sup>1</sup> (Lewis, 2004). Depuis la découverte de la première exoplanète autour du pulsar PSR1257+12 (Wolszczan and Frail, 1992) et grâce au développement des méthodes de détection et de l'intense effort de recherche de la communauté scientifique exoplanétaire (Mason, 2008; Sasselov, 2008), 998 planètes ont été découvertes, comportant notamment 169 systèmes multiples<sup>2</sup>.

Plusieurs techniques sont utilisées afin de permettre la détection exoplanétaire. Or, le catalogue actuel est largement biaisé par les contraintes de ces différentes techniques qui sont sensibles aux planètes de grand rayon, de grande masse et proches de leur étoile. L'utilisation conjointe des techniques des vitesses radiales et de transit, à l'origine de la plupart des détections, permettent de déterminer la densité de la planète. Cette dernière est ensuite utilisée pour tenter de déterminer la composition au premier-ordre des planètes détectées. C'est le cas pour 338 planètes dont la masse et le rayon sont actuellement connus. Ceci

---

<sup>1</sup>  $M_J$  : Masse de Jupiter

<sup>2</sup> au 15 octobre 2013 : <http://exoplanet.eu/>

permet d'étudier plus en détails leurs caractéristiques principales de manière statistique.

La liste suivante donne les principes des techniques des vitesses radiales, des détections par transit et de leur complémentarité ; source : <http://exoplanet.eu/> et Mason (2008). La figure 1.5 illustre le pouvoir de détection des différentes techniques. Le lecteur intéressé par les détails des autres techniques de détection exoplanétaire (astrométrie, microlentille gravitationnelle, chronométrage pulsar, etc...) peut se référer à l'ouvrage de Mason (2008) .

- Vitesses radiales : détecte l'effet Doppler créé lors de la rotation d'une étoile autour du centre de masse du système planète-étoile. Cette technique donne les paramètres orbitaux  $a$  (demis-grand axe),  $P$  (période),  $e$  (l'excentricité) et  $M_P \sin i$  la borne inférieure de la masse de la planète ( $M_P$ ) projetée selon l'inclinaison à la ligne de visée  $i$ . Il existe 532 détections confirmées à ce jour. Cette technique nécessite des résolutions spectrales extrêmement fines et est donc uniquement réalisée avec des télescopes terrestres comme celui de La Silla Observatory (ESO) et le Keck Observatory à Hawaii.
- Détection semi-directe par transit : mesure la diminution de la courbe de lumière d'une étoile lors du transit d'une planète devant son étoile. Cette technique permet d'obtenir le rayon de la planète ( $R_P$ ) par ajustement de la courbe de lumière, 387 planètes ont ainsi pu être détectées. L'utilisation de la spectroscopie permet par transmission ou par l'étude du spectre de réflectance de la planète d'obtenir des indices sur la composition de celle-ci, comme cela a été fait pour la planète HD 189733b et permis de détecter du H<sub>2</sub>O, du CO du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dans son atmosphère (Swain et al., 2010). La détection par transit est faite notamment par les télescopes spatiaux Kepler (NASA) et COROT (ESA) qui ont pu identifier plus de 3000 candidats en attente de confirmation future.

Une des grandes conclusions après plus de 20 ans de découverte est que le système solaire n'est pas un système planétaire modèle. En effet, il y a une très grande variété de corps découverts n'ayant aucun équivalent autour du Soleil. Les principaux types d'exoplanètes détectées actuellement sont :

- Les géantes de gaz similaires à Jupiter ou Saturne en masse et en rayon et situées à plusieurs U.A. de leur étoile.
- Neptune et Super-Neptune, riches en volatils (H, He, CH<sub>4</sub> NH<sub>3</sub>) et en glace de H<sub>2</sub>O se formant à priori dans les régions froides de leur système.
- Jupiter et Neptune Chaud, dont la densité et le rayon sont proches de ceux de Jupiter ou de Neptune mais sont très proches de leur étoile après migration (Armitage, 2007). Elles ont subi pour la majorité un blocage de marée et leur température est très élevée (Mason, 2008).
- Terre et Super-Terre, planètes telluriques de densité élevée.

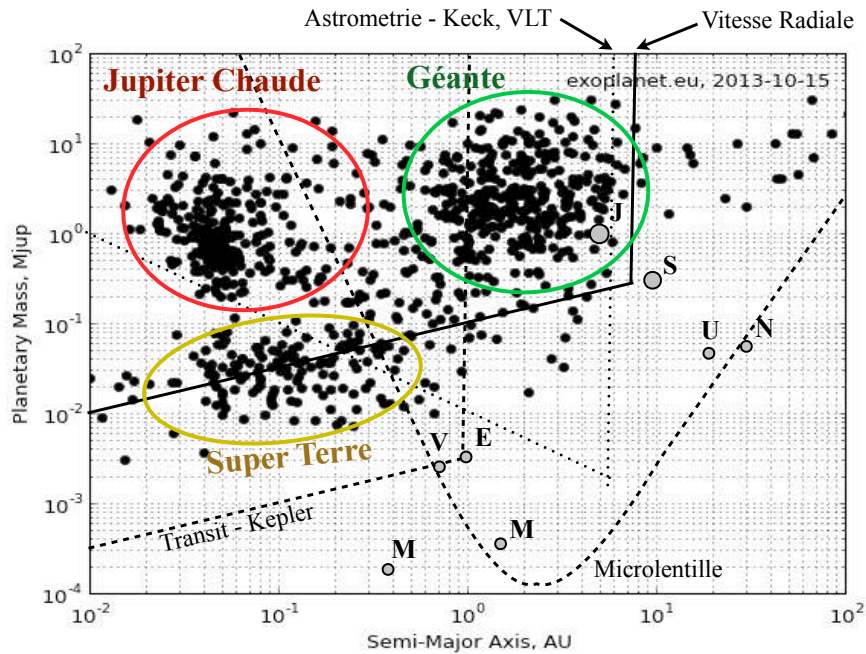


Figure 1.5: Pouvoir de détection des différents programmes de détection exoplanétaire en fonction du demi-grand axe et de la masse minimum  $M_P \cdot \sin i$ . Les régions des différents types de planètes détectées et les planètes du système solaire sont indiquées. Source données : <http://exoplanet.eu/>

- Planètes Cthoniennes : anciennes géantes ayant perdu leurs atmosphères par échappement de Jeans après migration dans les zones internes de leur système et dont les températures effectives en surface déterminées sont supérieures à 1000 K.
- Les planètes océans : planètes majoritairement composées d'un énorme manteau de H<sub>2</sub>O à l'état de glace de haute pression et à priori d'un noyau de silicate et de fer. Un océan de H<sub>2</sub>O liquide proche de la surface peut exister en fonction de la température de surface imposée par les paramètres orbitaux et le type de l'étoile.

Un autre résultat majeur de ces observations est que beaucoup de planètes géantes sont très proches de leur étoile, or il est généralement admis qu'il est impossible de former ces corps à leur position actuelle Mason (2008). Ceci indique que les phénomènes de migrations planétaires sont très courants et influent largement la stabilité des enveloppes fluides (gaz ou liquide) à la surface de ces corps (Raymond, 2006; Armitage, 2007). La possibilité d'existence de large corps glacés riches en H<sub>2</sub>O pose de nombreuses interrogations quant à leurs structures, leurs dynamiques internes, ainsi que sur l'existence et la viabilité d'un océan proche de la surface. Les réponses possibles reposent notamment sur les propriétés physiques des glaces de hautes pressions, comme décrit dans la section suivante.

### Les planètes océans

Dans le cadre de cette thèse, je me suis intéressé aux planètes océan car leur richesse en H<sub>2</sub>O suppose qu'elles possèdent un large manteau riche en glace de haute pression.

L'existence de ce type d'exoplanètes a été proposée pour la première fois par Léger et al. (2004) afin de modéliser le résultat de la migration de planètes de type Uranus ou Neptune dans des régions proches de leur étoile. Ces planètes seraient composées majoritairement de silicates et de H<sub>2</sub>O. Contrairement à Uranus et Neptune, appelées "géantes de glace" ayant accrété une quantité importante d'hydrogène et d'hélium dans leurs enveloppes externes, les planètes océans sont à priori pauvres en H<sub>2</sub> et en He. L'existence de telles planètes est à la fois intéressante en planétologie car aucun équivalent n'existe dans le système solaire, mais aussi en exobiologie car la présence d'un océan d'eau liquide est possible à leur surface où sub-surface (Lammer et al., 2009).

De tels corps se seraient formés dans les régions froides de leur système en accrétant une quantité importante de glace de H<sub>2</sub>O avant de migrer ensuite vers des régions plus proches de leur étoile. Elles auraient ainsi perdu une grande partie de leur enveloppe atmosphérique riche en H et en He par échappement de Jeans (Léger et al., 2004; Mason, 2008).

Une autre origine possible est le résultat de la migration vers l'intérieur du système de géantes favorisant la formation de planètes de faible excentricité de masse terrestre mais très riches en eau (Raymond, 2006). Ces planètes peuvent alors se trouver dans la zone dite habitable (Kasting et al., 1993; Lammer et al., 2009), où la température de surface est comprise entre  $273\text{ K} < T_{\text{surf}} < 373\text{ K}$ . La détection de ce genre de corps est beaucoup plus complexe de par leur faible masse et leur demi-grand axe important. On peut cependant espérer que cela serait possible dans un futur proche grâce aux progrès des techniques de détection.

Selon le demi-grand axe final de leur orbite et de l'énergie irradiée par l'étoile, la présence d'un océan liquide serait possible en surface ou sub-surface. Si la planète est trop loin de son étoile, une couche de glace Ih est attendue au dessus d'un possible océan. Si la planète est trop proche de son étoile, une atmosphère épaisse riche en vapeur de H<sub>2</sub>O est attendue. Si la température à une pression de 22.1 MPa est supérieure à la température critique de H<sub>2</sub>O à 647 K, la planète ne possède pas de "surface" *stricto sensu* et la transition est continue entre l'atmosphère et une couche interne de fluide supercritique.

Plusieurs études tentent de modéliser la structure interne de ces objets. Une limitation de ces modèles est qu'il se basent sur une composition de silicates et de glaces similaires à ceux du système solaire. Cette hypothèse est discutable étant donné la grande variabilité en taille et en composition des étoiles ayant des compagnons planétaires (Mason, 2008).

Si ces études divergent sur la structure thermique de ces corps planétaires, elle s'accordent sur la présence d'un large manteau de glace de H<sub>2</sub>O essentiellement sous la forme des glaces de haute pression VII et X (Léger et al., 2004; Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010; Zeng and Sasselov, 2013). La transition vers les glaces de haute pression se ferait sous un océan d'environ 100 km de profondeur. Dans le

cas du modèle de Fu et al. (2010) modélisant une planète de  $5 M_{\oplus}$  composée de 50% de H<sub>2</sub>O, la structure de la couche riche en H<sub>2</sub>O est illustrée dans la figure 1.6.

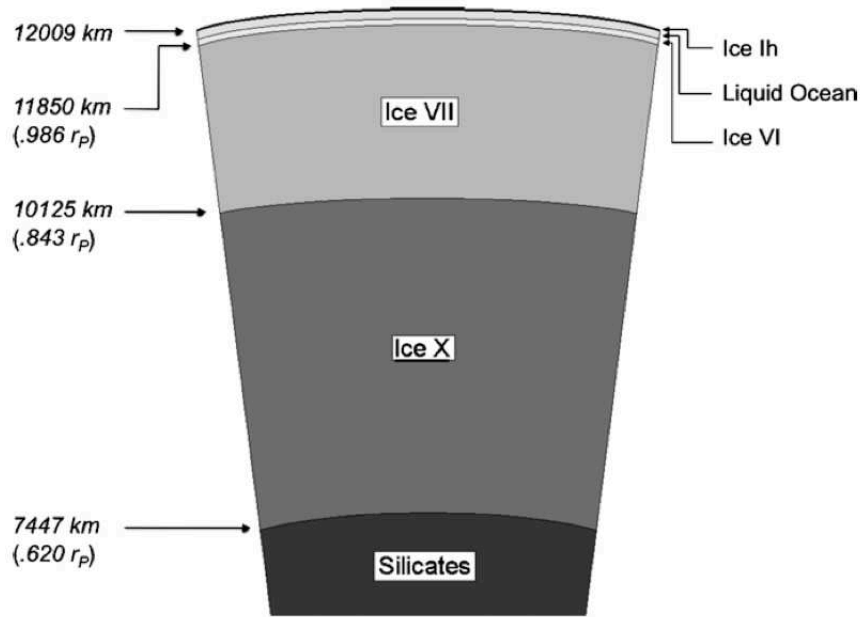


Figure 1.6: Structure de la région riche en H<sub>2</sub>O d'une planète océan de  $5 M_{\oplus}$  et composée de 50% de H<sub>2</sub>O (Fu et al., 2010).

L'épaisseur du manteau de glace est dans ce cas de plus de 4000 km. La pression à l'interface glace-silicate est estimée à 210 GPa environ, et pourrait aller jusqu'à 440 GPa dans le cas d'une planète de  $10 M_{\oplus}$  et de même composition. Fu et al. (2010) indiquent également que pour une planète de  $2 M_{\oplus}$  composée de 25% en masse de H<sub>2</sub>O, le manteau de glace serait composé uniquement de glace VII. La dynamique de tels corps modélisée par Fu et al. (2010) montre une convection très vigoureuse au sein du manteau de glace avec des temps caractéristiques de convection de l'ordre de 12 millions d'années ( $5 M_{\oplus}$  - 50% H<sub>2</sub>O) et pouvant descendre à environ 0.3 million d'années pour une planète de  $10 M_{\oplus}$  et composée de 50% de H<sub>2</sub>O. Les auteurs avancent qu'une dynamique aussi rapide permet de remonter par convection des éléments relativement denses provenant des couches silicatées, pouvant ainsi alimenter l'océan de surface avec des éléments nécessaires à l'apparition et au développement d'organisme exobiologique au sein de l'océan de surface (Lammer et al., 2009; Fu et al., 2010).

La principale limite de ces modèles est le manque de données sur les propriétés rhéologiques des phases de haute pression de la glace de H<sub>2</sub>O. En effet, il n'existe pas de données au-dessus de 800 MPa pour les glaces de H<sub>2</sub>O, ce qui correspond au maximum à la rhéologie de la glace VI (Durham et al., 1997, 2010). Il n'existe pas de données de laboratoire pour les glaces de plus haute pression comme les glaces VII et X, dont les structures cristallographiques sont très différentes de la glace VI. La glace VII est un solide moléculaire cubique ( $Pn\bar{3}m$ ) et la glace X est un solide ionique cubique ( $Pn\bar{3}m$ ). Leur déformation en

régime dislocatif, régime de déformation attendu au sein des satellites de glace et des planètes océans, est donc à priori différent, notamment dans le cas de la glace X, dû à sa structure ionique (Durham and Stern, 2001; Durham et al., 2010; Fu et al., 2010).

La dynamique de tels objets et les échanges entre les différentes couches restent donc mal connues dû aux incertitudes quant à la déformation de leurs matériaux constitutifs. On comprend donc l'intérêt à la fois pour la planétologie, l'exobiologie, mais aussi pour la physique des matériaux, d'arriver à contraindre les propriétés de déformation de matériaux tels que la glace X. C'est dans ce but qu'une première approche a été réalisée dans le cadre de cette thèse à l'aide du modèle Peierls-Nabarro (Joós and Duesbery, 1997; Schoeck, 2005) et des calculs DFT (Payne et al., 1992).

### Etat des découvertes pour les planètes océans

Depuis que Léger et al. (2004) a supposé leur existence, le développement des techniques de détection comme le satellite Kepler (NASA) a permis de nombreuses découvertes dont certaines pourraient correspondre à des planètes océans.

La figure 1.7 représente les plus petites exoplanètes détectées dans un espace masse-rayon permettant de déterminer leur composition au premier ordre. La relation entre le rayon et la masse est déterminée à partir des équations d'état des différents matériaux (e.g. Zeng and Sasselov, 2013 et références incluses). Dans le cas des compositions riches en eau, les transitions et les équations d'état des différentes phases de H<sub>2</sub>O à haute pression (glace Ih, III, VI, VII, et X) sont prises en compte.

Plusieurs planètes détectées sont situées entre de la courbe masse-rayon à 100% de MgSiO<sub>3</sub> et la courbe masse-rayon à 100% H<sub>2</sub>O et pourraient correspondre à des planètes océans comme Kepler-11b (Lissauer et al., 2011), Kepler-18b (Cochran et al., 2011), Kepler-20b, Kepler-20c, Kepler-20d, Kepler-20f (Fressin et al., 2011), Kepler-22b (Borucki et al., 2012), Kepler-68b (Gilliland et al., 2013) ou 55Cnc-e (von Braun et al., 2011).

### 1.1.3 Intérêt pour l'exobiologie

Les corps planétaires riches en eau sont d'un grand intérêt pour l'exobiologie. En effet, la molécule H<sub>2</sub>O sous sa forme liquide possède un grand nombre de propriétés physiques et chimiques propices au développement d'une chimie complexe, à même de permettre l'apparition de la vie. Ces propriétés sont, entre autres, son fort moment dipolaire, sa capacité à former des liaisons hydrogènes, de stabiliser de larges molécules organiques, d'orienter des molécules hydrophobe-hydrophiles, etc (Lammer et al., 2009; Hanslmeier, 2011). De plus, H<sub>2</sub>O est une des molécules les plus abondantes dans notre galaxie (Cernicharo and Crovisier, 2005; Hanslmeier, 2011) et possède un large champ de stabilité à l'état liquide; elle est un puissant solvant pour de nombreuses espèces chimiques. De fait, l'eau liquide permet la stabilité des biomolécules et des architectures cellulaires (Des Marais et al., 2002; Chyba and Hand, 2005).

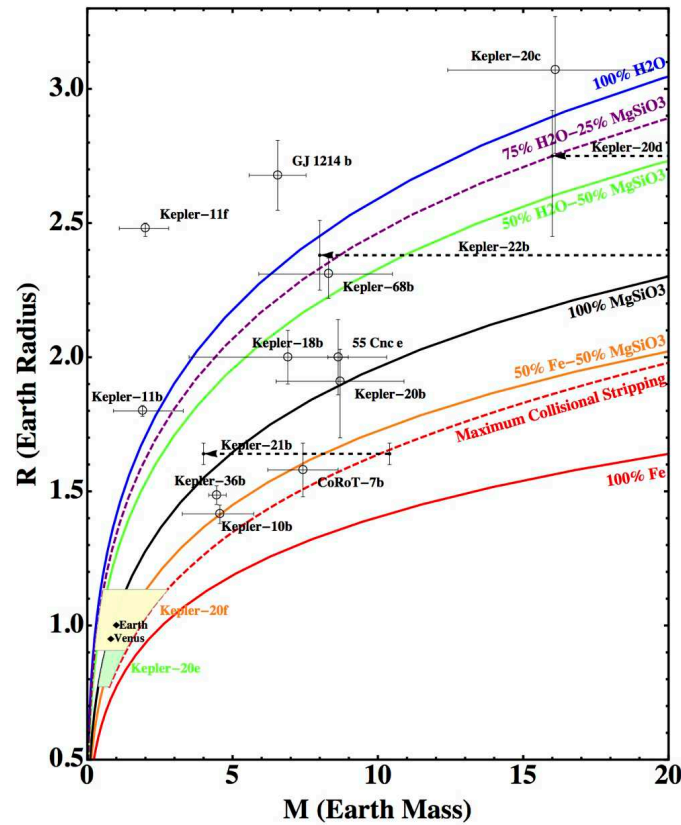


Figure 1.7: Exo-planète de type super-Terre et planète Océan connues à ce jour avec différentes courbes masse/rayon en fonction de la composition globale (Zeng and Sasselov, 2013).

La zone habitable est définie comme la coquille sphérique autour de l'étoile où l'eau liquide est stable à la surface d'une planète possédant une atmosphère, à un temps donné. Le concept initialement introduit par Huang (1960) a ensuite été modélisé et raffiné, pour prendre en compte les phénomènes de rétroaction et d'emballement dû, notamment, à l'effet de serre provoqué par les différents gazes atmosphériques (Hart, 1979; Kasting et al., 1993). L'étendue de cette zone est fonction de l'albédo de la surface, de l'absorption atmosphérique et surtout de l'énergie radiative de l'étoile qui évolue au cours de sa vie. Ainsi, la bordure extérieure de la zone habitable est la distance à laquelle l'effet de serre n'est plus suffisant pour permettre de garder des températures supérieures à la température de fusion de H<sub>2</sub>O (Kasting et al., 1993).

L'intérêt tout particulier des satellites de glace vient du fait qu'ils se trouvent au delà de la zone définie comme habitable (Kasting et al., 1993; Lammer et al., 2009) et du fait qu'ils semblent abriter des océans profonds. Ainsi, Lammer et al. (2009) définit les types d'habitats exobiologiques (Figure 1.8) :

- Classe I : analogue à la Terre où l'eau liquide est stable à la surface de la planète pendant plusieurs milliard d'années.
- Classe II : planète de type Mars ou Vénus où l'eau liquide a pu exister au début de l'histoire de la planète mais où les conditions thermodynamiques actuelles de surface, emballement de l'effet de

serre pour Vénus et érosion atmosphérique pour Mars, ne permettent plus la stabilité de l'eau liquide. Si des organismes sont apparus durant l'évolution primitive de ces planètes, ils ont éventuellement survécu en migrant en profondeur.

- Classe III : Corps planétaire, hors de la zone habitable, gelé en surface mais contenant un océan profond en contact avec les couches silicatées plus profondes. Les réactions d'altération et les apports profonds provenant du manteau silicaté permettent l'approvisionnement de l'océan en solutés variés. Ce serait le cas au sein de Europe, où la pression à l'interface H<sub>2</sub>O/silicates n'est pas suffisante pour permettre la formation de glace de haute pression (Figure 1.3).
- Classe IV : Corps planétaire hors de la zone habitable, gelé en surface, contenant un océan profond séparé des couches silicatées plus profondes par une couche de glace de haute pression. Les échanges chimiques entre l'océan et les silicates sont alors beaucoup plus difficiles. Les solutés doivent pouvoir être apportés de l'extérieur par la chute de météorite par exemple, ou doivent remonter dans l'océan à travers la couche de glace de haute pression par convection de cette dernière, ou par migration de fluides hydrothermaux, provenant de l'interface silicate/glace (Sohl et al., 2010).

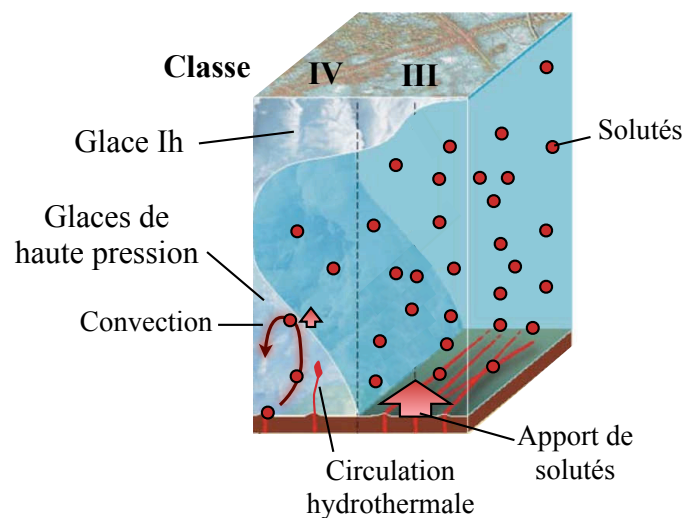


Figure 1.8: Schéma des environnements exobiologiques de Classe III et IV et des mécanismes possible d'apport en solutés provenant du coeur silicaté, modifié d'après Lammer et al. (2009).

L'habitabilité des plus gros satellites de glace et des planètes océans (classe IV) est donc très probablement liée à la capacité d'échange géochimique entre le coeur silicaté et l'océan profond (Léger et al., 2004; Lammer et al., 2009; Fu et al., 2010). Même si la présence d'un manteau glacé profond limite fortement les réactions d'altération chimique des silicates et les possibilités d'échange direct, l'apport d'espèce chimique provenant des silicates est sans doute toujours possible par circulation de fluides hydrothermaux et par convection du manteau gelé. De plus, l'apport de solutés, notamment de sels ou de volatils, aura pour effet d'augmenter le champ de stabilité de l'océan profond au sein des satellites et la possible durée d'existence



d'une telle couche. L'influence des solutés sur la migration des fluides profonds (densité, stabilité), ainsi que la capacité des manteaux de glaces de haute pression d'emporter du matériel profond par convection, sont des informations primordiales afin de contraindre l'éventuelle habitabilité de ces corps planétaires.

## 1.2 Les Glaces de H<sub>2</sub>O

### 1.2.1 Diagramme de phase de H<sub>2</sub>O

La molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène lié de manière covalente à deux atomes hydrogènes avec un angle de 104.3° (Fletcher, 1970). A cause de la forte électronégativité de l'oxygène, la présence d'une charge partielle négative au niveau de l'oxygène crée un dipôle. Cette polarité permet aux molécules de H<sub>2</sub>O de s'attirer mutuellement et de créer des liaisons de type hydrogène tant à l'état liquide qu'à l'état solide. La polarité de l'eau en fait aussi un excellent solvant aux espèces ioniques comme les sels en formant des clusters de molécules d'eau autour des ions dissous (Figure 1.9) (Siu et al., 2006; Ghosh et al., 2013, et références incluses).

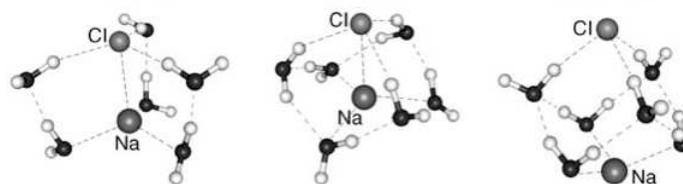


Figure 1.9: Exemple de structures de cluster NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> dérivés de calculs de dynamique moléculaire (Siu et al., 2006).

Le diagramme de phase de H<sub>2</sub>O est extrêmement riche (Figure 1.10). H<sub>2</sub>O possède de nombreux polymorphes solides stables et métastables, appelées "glaces" et cristallographiquement distinctes. A l'exception des glaces d'ultra-haute pression, comme la glace X et au delà, ces phases sont des solides moléculaires constitués d'un réseau de molécules de H<sub>2</sub>O.

Au sein des différentes phases solides, à l'exception de la glace X et au delà, l'interaction entre les molécules de H<sub>2</sub>O est régie par la liaison hydrogène. Les règles de Bernal-Fowler-Pauling (Bernal and Fowler, 1933) décrivent les principes régissant la structure cristallographique des glaces appelés "ice rules" :

- Chaque oxygène est lié de manière covalente à deux atomes d'hydrogènes.
- Chaque oxygène est lié par liaison hydrogène à deux autres atomes d'oxygène.
- Il y a alors toujours un atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène.

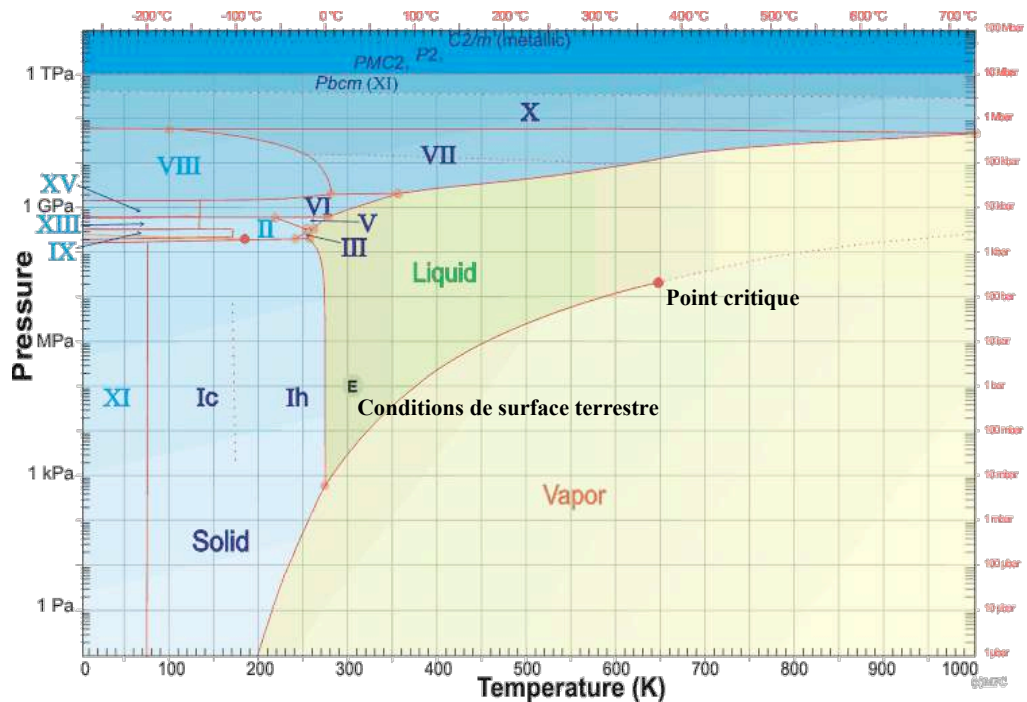


Figure 1.10: Diagramme de phase de H<sub>2</sub>O, modifié d'après <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>

La glace Ih est la plus connue, elle est stable aux conditions ambiantes de pression et abondamment présente à la surface de la Terre (glacier, neige, calotte polaire, etc.). La glace Ih est hexagonale et de groupe d'espace *P6<sub>3</sub>/mmc* (Figure 1.11). La glace Ih est dite "désordonnée" car les molécules de H<sub>2</sub>O ne

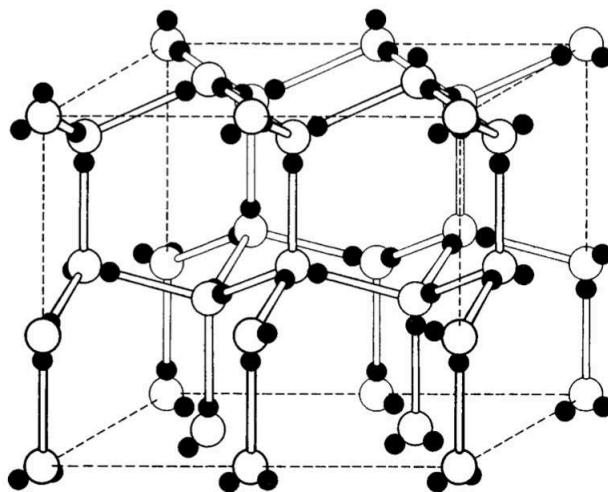


Figure 1.11: Structure cristalline de la glace Ih. Les atomes d'oxygène sont en blanc et les atomes hydrogènes en noir, l'angle entre les liaisons est de 109.5° (Fletcher, 1970). Cette valeur est proche de l'angle entre les atomes d'hydrogène dans la phase gazeuse à 104.3°. Ce schéma illustre un arrangement typique désordonné des atomes hydrogènes.

sont pas orientées de la même façon dans la structure (Figure 1.11). Ainsi, à l'échelle du cristal les sites des atomes d'hydrogène possèdent une occupation de  $\frac{1}{2}$ .

Ces règles sont conservées lors de l'augmentation de la pression. La possibilité de plier l'angle H-O-H de la molécule de H<sub>2</sub>O permet des structures de plus en plus compactes. Sauf le cas de la glace Ic, phase cubique de basse température, la température a généralement pour effet d'ordonner la position des hydrogènes, en conservant la structure cristallographique de plus haute température. Les phases ordonnées de la glace de H<sub>2</sub>O sont les glaces IX (métastable), XI, XIII (phase ordonnée de la glace V), XV (phase ordonnée de la glace VI), VIII (phase ordonnée de la glace VIII) et la glace X qui est stable à haute pression et à haute température.

L'eau liquide est aussi fortement influencée par les interactions hydrogènes. De nombreuses études ont montré que les liaisons hydrogènes entre les molécules de H<sub>2</sub>O sont en perpétuelle formation créant ainsi des structures de type polymères de molécules d'eau, stables à l'échelle de la pico-seconde (D'Arrigo, 1981; Brubach et al., 2005).

Une des propriétés importantes des glaces de haute pression est leur masse volumique supérieure à celle de l'eau liquide, contrairement à la glace Ih (Figure 1.12). Cette propriété explique la présence de glace dense gravitairement stable à la base des couches riches en H<sub>2</sub>O des corps planétaires riches en eau.

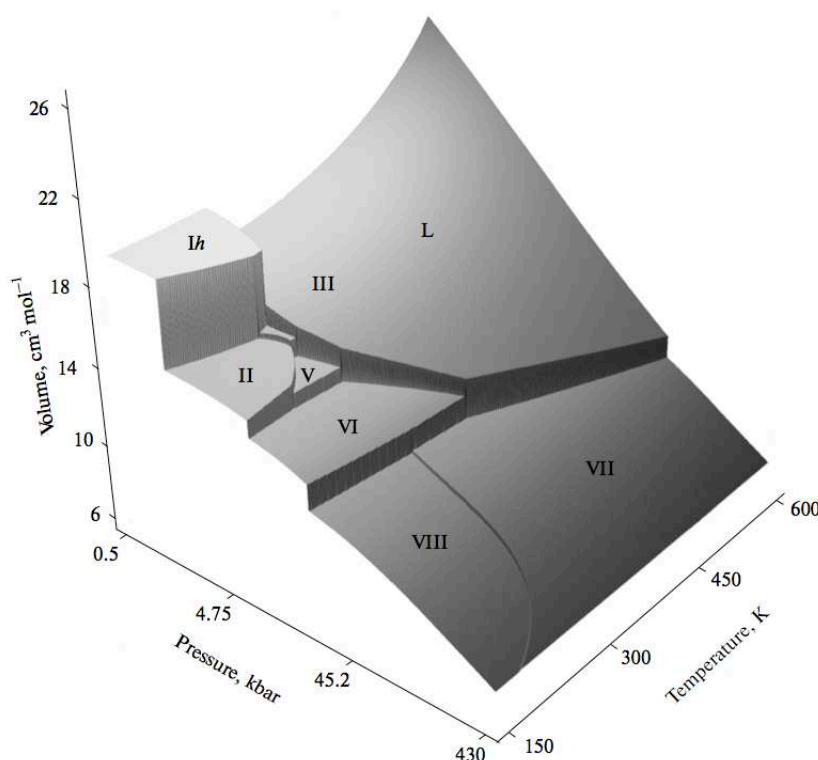


Figure 1.12: Représentation du volume spécifique des différentes phases de H<sub>2</sub>O en fonction des conditions thermodynamiques (Dunaeva et al., 2010)

### 1.2.2 Les glaces étudiées au cours de cette thèse

Les glaces de H<sub>2</sub>O présentes au sein des grands satellites de glace et des planètes océans étudiées lors de cette thèse sont les glaces VI, VII et X.

#### Glace VI

La glace VI est une phase quadratique désordonnée de groupe d'espace  $P4_2/nmc$ . Sa structure, représentée dans la figure 1.13, est composée de deux sous-réseaux d'octaèdres interpénétrés sans liaison hydrogène entre eux. Les paramètres de maille de la glace VI sont de  $a = 6.181 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.698 \text{ \AA}$  à 1.1 GPa et 225 K (Kuhs et al., 1984). Sa maille cristallographique contient 10 molécules H<sub>2</sub>O, soit un volume spécifique de  $21.76 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$ .

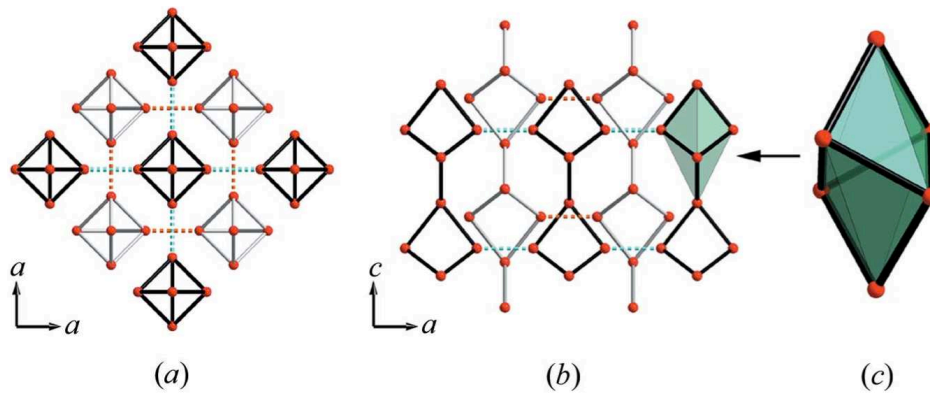


Figure 1.13: Réseau des atomes d'oxygène de la glace VI vu a) parallèlement à l'axe  $c$  et b) perpendiculairement à l'axe  $c$ . Les sphères rouges représentent la position des atomes d'hydrogène et les deux sous-réseaux sont soulignés par des couleurs différentes, l'un avec des liaisons noires et bleues en pointillé et l'autre avec des liaisons grises et rouges pointillées. c) Structure en octaèdres formant le réseau de la glace VI. Ces octaèdres sont connectés par leurs sommets le long de l'axe  $c$  et reliés par des liaisons hydrogène dans le plan basal (Fortes et al., 2012)

A notre connaissance, il existe peu de mesures de l'équation d'état de la glace VI de H<sub>2</sub>O. Plusieurs mesures du volume selon des isothermes à 300 K existent (Gaffney and Ahrens, 1980; Shaw, 1986; Gagnon et al., 1990; Tchijov et al., 1997), mais aucune généralisation à une équation d'état P-V-T (pression volume et température, respectivement) n'existe pour H<sub>2</sub>O pure. Récemment, une équation d'état thermique d'un analogue deutéré de la glace VI a été mesurée par Fortes et al. (2012), par diffraction de neutron sur poudre.

La glace VI possède quatre points triples (Figure 1.10), avec la glace II et la glace V estimé à 218 K et 0.62 GPa, avec la glace V et l'eau liquide estimé à 272.73 K et 618.4 MPa (Choukroun and Grasset, 2007), avec la glace VII et VIII à 278 K et 2.1 GPa et avec la glace VII et l'eau liquide à 354.8 K et 2.19 GPa (Bridgman, 1937) et 354.8 K 2.17 GPa (Datchi et al., 2000)). La transition glace VI – glace VII est vraisemblablement quasi-isobare (Bridgman, 1937; Pistorius et al., 1968; Tkachev et al., 1996; Antsyshkin et al., 2010) et est située à 2.17 GPa.

La courbe de fusion de la glace VI peut être décrite par l'équation de Simon (Simon and Glatzel, 1929), loi empirique classiquement utilisée pour la description des courbes de fusion des corps purs (Datchi et al., 2000; Sohl et al., 2010):

$$P_m = P_0 + a \cdot \left( \left( \frac{T_m}{T_0} \right)^c - 1 \right) \quad (1.1)$$

avec  $P_m$  et  $T_m$  la pression et la température de fusion,  $P_0$  et  $T_0$  les coordonnées en pression et en température du point triple avec la glace V et l'eau liquide, et  $a$  et  $c$  deux paramètres empiriques. Pour la glace VI, la courbe de fusion modélisée par Choukroun and Grasset (2007) à partir des données expérimentales de Bridgman (1912, 1937); Grasset (2001); Grasset et al. (2005) et représentée sur la figure 1.14, donne les paramètres suivants :  $P_0 = 618.4$  MPa,  $T_0 = 272.73$  K,  $a = 661.4$  MPa et  $c = 4.69$ . Ces auteurs ont également dérivé un modèle thermodynamique des glaces de H<sub>2</sub>O permettant notamment de reproduire les courbes de fusion mesurées expérimentalement Choukroun and Grasset (2007).

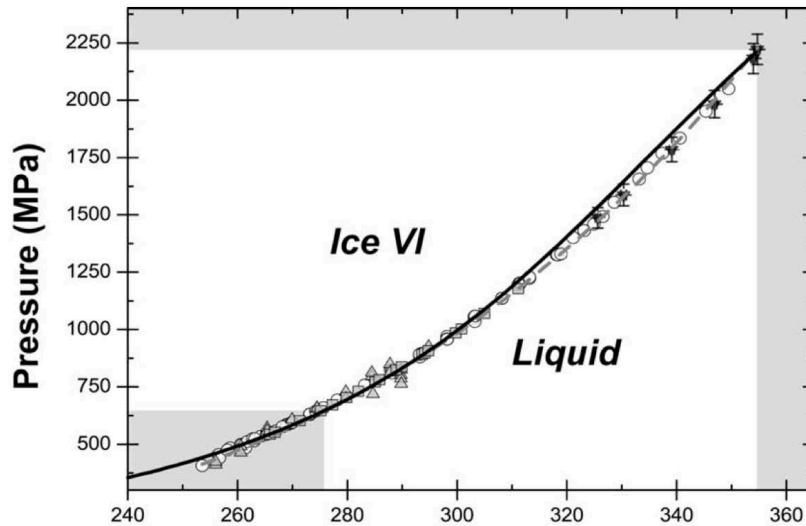


Figure 1.14: Point expérimentaux de la fusion de la glace VI (Bridgman, 1912, 1937; Grasset, 2001; Grasset et al., 2005) et courbe de fusion décrite par la loi de de Simon en pointillé gris, par le modèle thermodynamique développé par Choukroun and Grasset (2007) en noir et les zones de métastabilité en grisé.

### Glace VII

La glace VII découverte par Bridgman (1937), est une phase cubique centrée (*cc*), désordonnée, de groupe d'espace  $Pn\bar{3}m$ . Sa structure est composée d'un assemblage de deux sous-réseaux cubiques interpénétrés non connectés par des liaisons hydrogènes (Figure 1.15). Le paramètre de maille de la glace VII est  $a = 3.2851(25)$  Å à 300 K et 4.31 GPa (Fei et al., 1993) et sa maille cristallographique contient deux molécules de H<sub>2</sub>O, soit un volume spécifique de  $17.73$  Å<sup>3</sup>/molécule. De nombreuses mesures du volume de la glace VII ont été réalisées en expérience de haute pression statique et en choc afin de d'obtenir l'équation d'état

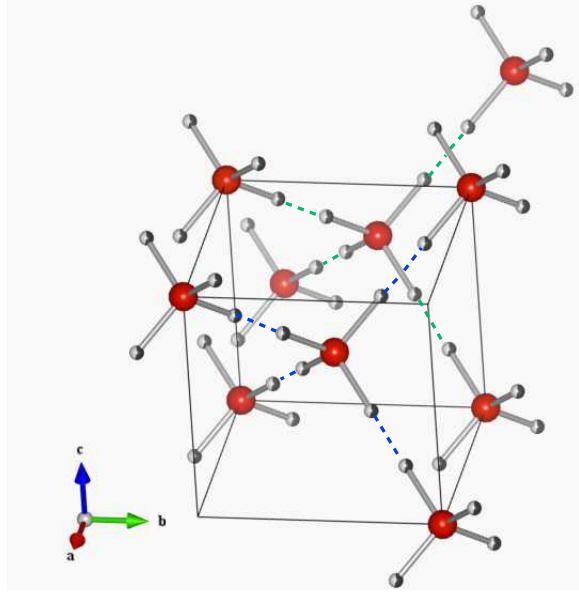


Figure 1.15: Structure de la glace VII, les deux sous-réseaux cubiques sont liés par des liaisons hydrogènes représentés en bleu et vert. Les sites des hydrogènes sont indiqués par des sphères blanches et noirs et la position des oxygènes avec des sphères rouges. La glace VII étant désordonnée, l'occupation des sites des hydrogènes est de  $\frac{1}{2}$ , suivant les règles de Bernal-Fowler-Pauling (Bernal and Fowler, 1933).

à 300 K (Barclay Kamb, 1964; Walrafen, 1982; Munro et al., 1982; Hemley et al., 1987; Shimizu et al., 1996; Wolanin et al., 1997; Loubeyre et al., 1999; Stewart, 2005; Somayazulu et al., 2008). Afin de prendre en compte l'effet de la température sur le volume de la glace VII, Fei et al. (1993) puis Frank et al. (2004), ont dérivé une équation d'état P-V-T sous la forme :

$$V(P, T) = V(P, 300K) \exp \left[ \int_{300K}^T \alpha(P, T) dT \right] \quad (1.2)$$

où  $V(P, 300K)$  est le volume molaire à la pression  $P$  et à température ambiante pouvant être calculé par l'équation 1.3, équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan du troisième ordre (Birch, 1978):

$$P = \frac{3}{2} \cdot K_{T_0} \cdot \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{3}{4} (4 - K'_{T_0}) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right] \quad (1.3)$$

avec  $K_{T_0}$  le module d'élasticité isotherme,  $K'_{T_0}$  sa dérivée en fonction de la pression,  $V_0$  le volume à pression nulle et à température ambiante et  $V$  le volume à  $P$  et  $T = 300$  K. Dans l'équation 1.2,  $\alpha(P, T)$  est la dilatation thermique qui peut être décrit en fonction de  $P$  et  $T$  :

$$\alpha(P, T) = \alpha_0(T) \left( 1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-\eta} \quad (1.4)$$

où  $\eta$  est un paramètre empirique ajusté aux mesures de volume à haute température et  $\alpha_0(T)$  la dilatation thermique à pression nulle pouvant être exprimée comme une fonction linéaire de la température :

$$\alpha_0(T) = a_0 + a_1 \cdot T \quad (1.5)$$

avec  $a_0$  et  $a_1$  des coefficients empiriques déterminés à partir de l'expansivité thermique à pression ambiante. Les paramètres des équations (1.2)–(1.5) sont reportés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2: Paramètres de l'équation d'état de la glace VII

Référence	$a_0$	$a_1$	$\eta$	$V_0$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$K_{T_0}$ (GPa)	$K'_{T_0}$
Fei et al. (1993)	$-3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.9	12.3(2)	23.9(7)	4.2(5)
Frank et al. (2004)	$-4.2 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-6}$	1.1	12.4(0.1)	21.1(1.3)	4.4(0.1)

La courbe de fusion de la glace VII a fait l'objet de nombreuses études jusqu'à 108 GPa (Bridgman, 1937; Pistorius et al., 1963; Mishima and Endo, 1978; Fei et al., 1993; Tkachev et al., 1996; Datchi et al., 2000; Lin et al., 2004; Goncharov et al., 2009). La glace VII possède un point triple avec l'eau liquide et la glace VI à 354.8 K 2.17 GPa (Datchi et al., 2000) et avec la glace VI et la glace VIII à 278 K 2.1 GPa. A plus haute pression la position exacte de la transition vers la glace X reste encore sujette à débat. Dans ce travail de thèse, où les pressions restent inférieures à 10 GPa, j'ai choisi de comparer mes données de fusion du binaire H<sub>2</sub>O-NaCl avec l'équation obtenue par Datchi et al. (2000) car elle a été dérivée d'un nombre important de points dans cette gamme de conditions thermodynamiques (Figure 1.16). Ainsi, la courbe de fusion de la glace VII de H<sub>2</sub>O pure, basée sur l'équation de Simon 1.1 est décrite par :

$$P(\text{GPa}) = 2.17 + 1.253 \cdot \left[ \left( \frac{T(K)}{354.8} \right)^{3.0} - 1 \right] \quad (1.6)$$

### Glace X

Le champ de stabilité de la glace VII s'étend de 2.17 à 40 GPa, au moins. Lors de la compression de la glace VII, la distance O...H le long de la liaison hydrogène diminue jusqu'à la formation d'un solide ionique dans lequel les molécules de H<sub>2</sub>O n'existent plus. Dans cette nouvelle phase, les atomes d'oxygène conservent la même configuration cubique  $Pn\bar{3}m$  de la glace VII (Figure 1.17). Cette structure de type cuprite (CuO<sub>2</sub>), prédite par Pauling et appelée glace X, n'a donc plus le caractère moléculaire observé dans les autres glaces. Dans cette structure les atomes d'oxygène sont situés sur des positions de Wyckoff  $2a(000)$  et les atomes d'hydrogène sur les positions  $4b(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ . Chaque atome d'hydrogène se retrouvant au milieu de deux atomes d'oxygène, la glace X est une phase ordonnée. La maille unitaire contient 2 groupement formulaires de

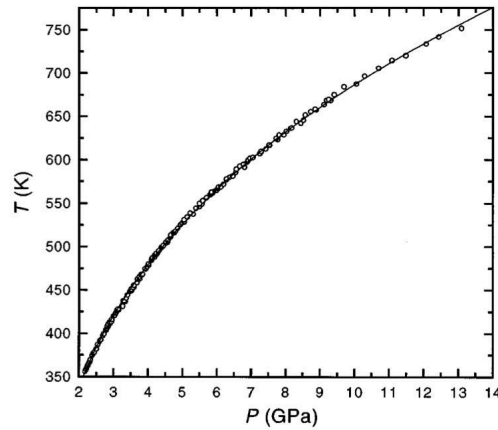


Figure 1.16: Points de fusion mesurés par Datchi et al. (2000) et courbe de fusion dérivée de l'équation de Simon (eq. 1.6).

H<sub>2</sub>O et le paramètre de maille est de 2.483 Å à 250 GPa (Caracas, 2008), soit un volume spécifique de 7.65 Å<sup>3</sup>/molécule.

La transition glace VII - glace X est a priori continue entre 60 GPa et 120 GPa (Hirsch and Holzapfel, 1986; Loubeyre et al., 1999; Caracas, 2008). Au delà, aucune mesure expérimentale n'a encore permis d'observer une transition vers des phases de plus haute pression. Des approches théoriques, utilisant les calculs DFT (Density Functional Theory) ont proposé une transition vers une structure *Pbcm* entre 300 et 400 GPa (Benoit et al., 1996; Caracas, 2008). Plus récemment, des études utilisant des algorithmes génétiques ont prédit des transitions vers les structures *Pmc2<sub>1</sub>* à 930 GPa, *P2<sub>1</sub>* puis vers 1.3 TPa qui reste stable jusqu'à 4.8 TPa où une transition vers la phase métallique *C2/m* est attendue (Figure 1.10) (Hermann et al., 2012; Ji et al., 2011; McMahon, 2011).

L'équation d'état de la glace X calculée par Caracas (2008) donne des paramètres de  $V_0 = 12.53 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $K_{T0} = 198 \text{ GPa}$  et  $K'_{T0} = 3.73$ .

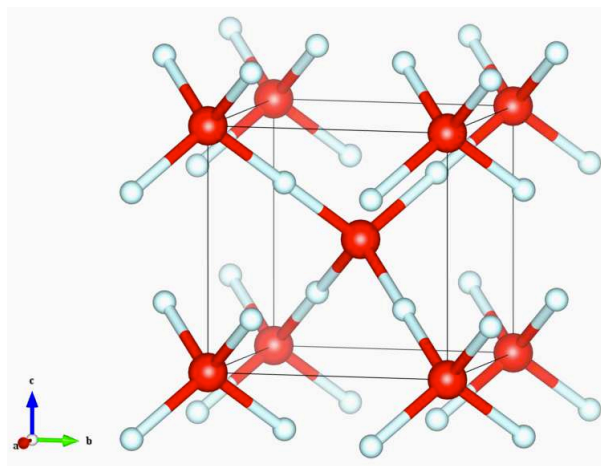


Figure 1.17: Structure cristallographique de la glace X.



### Rhéologie des glaces

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude de la dynamique, de l'évolution et du transport chimique de soluté des corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O dépend notamment de la convection des manteaux glacés. La détermination des lois de fluages est donc nécessaire afin de réaliser des modèles géodynamiques. Les lois de fluage des glaces de haute pression ont été déterminées expérimentalement jusqu'à 800 MPa et 270K (Durham et al., 1996). Compte tenu de la diversité de structures des polymorphes de la glace de H<sub>2</sub>O, une grande variation de comportement rhéologique a été observée (Durham et al., 2010, et références incluses).

Cependant, un des problèmes majeurs de ces lois empiriques est qu'elles sont déterminées à des taux de déformation de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , soit plusieurs ordres de grandeur au dessus des taux de déformation estimés au sein des manteaux glacés, de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-12} \text{ s}^{-1}$  (Durham et al., 2010). L'extrapolation aux taux de déformation planétaire est généralement réalisée avec une loi puissance (Poirier, 1985; Karato, 2008).

La plasticité des cristaux est le résultat du mouvement de défaut au sein du réseau comme les défauts ponctuels, linéaires (dislocation), ou défaut en deux dimensions comme les joints de grain. Les conditions de pression, de température ou de taux de déformation vont imposer le mécanisme de déformation dominant. Dans ce cas, rien ne permet d'affirmer que les mécanismes de déformation opérant aux taux de déformation expérimentaux sont les mêmes aux conditions des intérieurs planétaires. Cela a été montré pour le MgO, dont les systèmes de glissement préférentiels changent aux conditions de pression, de température et de taux de déformation du manteau terrestre (Cordier et al., 2012).

L'approche théorique réalisée dans l'étude de Cordier et al. (2012) permet d'étudier la déformation plastique par propagation des dislocations, tout en s'affranchissant des contraintes expérimentales à haute pression. Cette approche utilisant le calcul *ab initio* et le modèle de Peierls Nabarro, s'affranchit de toute variable d'ajustement. Dans le cas des glaces de haute pression et au delà de 800 MPa, il n'existe pas à notre connaissance de donnée de rhéologie, notamment à cause des contraintes des dispositifs expérimentaux spécifiques aux glaces (Durham et al., 2010). Cela pose un réel problème dans la modélisation de la dynamique interne des gros corps de glace composés de glace VII et X car la loi rhéologique utilisée est celle de la glace VI extrapolée à plusieurs centaines de GPa (Fu et al., 2010). Durant ce travail de thèse, je me suis donc intéressé aux systèmes de glissement préférentiel de la glace X en utilisant une méthodologie similaire à Cordier et al. (2012). Celle-ci a déjà été utilisée pour d'autres minéraux du manteau comme la Rigidwoodite (Carrez et al., 2006) ou la Mg-Perovskite (Cordier et al., 2004; Mainprice et al., 2008). La glace VII ayant une structure désordonnée, celle-ci nécessite un grand nombre de calculs afin de pouvoir modéliser toutes les orientations possibles. Elle n'a donc pas été modélisée durant ce travail de thèse car cette particularité structurale est difficile à reproduire dans le cas de calculs de système de glissement.

### 1.3 Les glaces et mélanges binaires H<sub>2</sub>O-soluté.

Des mélanges entre l'eau et d'autres composés sont attendus dans les environnements planétaires au delà de la "frost line". Les espèces principales participant à ces mélanges sont des volatils accrétées en même temps que l'eau durant la formation de ces corps. Dans un second temps, des produits des réactions hydrothermales avec les silicates durant leur évolution sont susceptibles de se retrouver mélangés avec H<sub>2</sub>O.

#### 1.3.1 Composés moléculaires et clathrates

Les principaux composés organiques étudiés dans le cas des satellites de glaces sont l'ammoniaque et le méthane, dont je présente les influences principales sur le diagramme de phase de l'eau. Le méthanol est aussi une espèce étudiée en association avec l'ammoniaque, dans le cas du cryovolcanisme des satellites de glace (Kargel, 1992). Le lecteur intéressé peut se référer à la synthèse de Fortes and Choukroun (2010) pour plus de détails sur les différents systèmes chimiques étudiés dans le cas des satellites de glace.

##### Le système H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>

L'ammoniaque est un puissant anti-gel à haute et à basse pressions (Figure 1.18). Sa présence probable au sein des satellites de glace tels que Titan (Fortes and Choukroun, 2010) a motivé un grand nombre d'études expérimentales et thermodynamiques du binaire H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> (Lunine and Stevenson, 1987; Kargel, 1992; Hogenboom et al., 1997; Leliwa-Kopystyski et al., 2002; Grasset and Pargamin, 2005; Choukroun et al., 2007; Fortes et al., 2009; Fortes and Choukroun, 2010; Choukroun and Grasset, 2010; Choukroun et al., 2010).

Le diagramme de phase du binaire H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> est un diagramme eutectique sans solution solide. Plusieurs phases solides ammoniaquées existent, tels les différents hydrates d'ammoniaque NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. A plus haute pression apparaissent plusieurs polymorphes, comme le monohydrate II au-dessus de 340 MPa à 195 K, le dihydrate II au-dessus de 400 MPa à 170 K et le dihydrate IV au-dessus de 600 MPa (Kargel and Hogenboom, 1995; Hogenboom et al., 1997). Ces expériences sur la stabilité du binaire H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> et la solubilité de NH<sub>3</sub> n'ont pas été réalisées à des pressions au delà du champ de stabilité de la glace VI. La concentration d'ammoniaque dans le liquide résiduel accroît fortement la viscosité du liquide qui peut être 10<sup>4</sup> fois plus visqueux que l'eau pure aux conditions proches de l'eutectique (Kargel et al., 1991). Ceci suggère des phénomènes d'extrusion cryomagmatique à la surface des satellites de glace potentiellement comparables à la mise en place de lave volcanique terrestre (Kargel et al., 1991).

##### Le système H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>

Dans le binaire H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>, on observe l'existence de phases de type clathrates. Ces phases, non-stœchiométriques sont composées d'au moins deux types de molécules. Une de ces molécules s'organise selon un réseau en

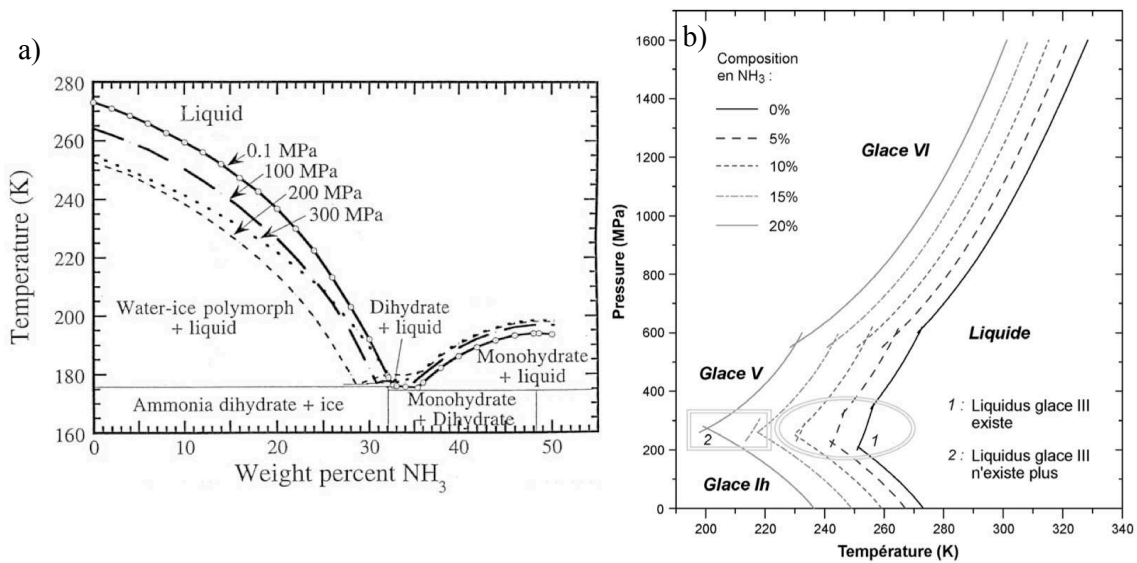


Figure 1.18: Diagrammes de phase du système H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> (Hogenboom et al., 1997; Choukroun, 2007; Choukroun and Grasset, 2010). a) Diagramme de phase composition-température de la partie riche en H<sub>2</sub>O. La composition en ammoniac de l'eutectique diminue avec la pression qui diminue de 32.1% à 1 bar à 28.6% à 200 MPa. A 300 MPa la composition de l'eutectique s'enrichit à nouveau dû à la transition de phase vers la glace V. b) Dans un espace température-pression, le déplacement des courbes de liquidus est clairement visible. Au delà de 15% en masse de NH<sub>3</sub> dissout, le liquidus de la glace III disparaît.

cages (kleithra en grec signifie "cage" ou "fermeture") à l'intérieur duquel l'autre type de molécule est piégé. Dans le cas où la structure en cages est formée par des molécules de H<sub>2</sub>O, on parle de clathrate hydrate, notamment dans le binaire H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>. Il existe plusieurs formes de cages dont la stabilité dépend à la fois de la molécule prisonnière, mais aussi des conditions de pression et de température (Figure 1.19). Le lecteur intéressé peut se référer à la description détaillée des différentes structures de clathrates hydrate de Sloan and Koh (2007).

La stabilité en pression et en température de tels composés dépasse largement celles de la glace Ih (Figure 1.19). Ainsi, des clathrates de gaz de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc., peuvent être stables à très grande profondeur au sein des satellites de glace en équilibre thermodynamique avec les glaces de haute pression et avec des solutions aqueuses (Figure 1.3). Leur déstabilisation entraîne une libération de méthane gazeux très peu dense et migrant vers la surface. Au niveau des fonds marins ou dans le permafrost, ce phénomène de dégazage est une menace climatique éventuelle, en raison du fort effet de serre associé au CH<sub>4</sub> (Archer and Buffett, 2005). Cette possibilité de stockage et de libération de méthane au cours des temps géologiques a mené la communauté de planétologie à s'y intéresser pour les satellites de glace et plus particulièrement pour l'atmosphère de Titan.

Sur Titan, la présence de CH<sub>4</sub> atmosphérique à l'heure actuelle est surprenante, étant donné sa grande instabilité dû à la photoionisation dans la haute atmosphère (Coustenis et al., 2010). Lunine and Stevenson

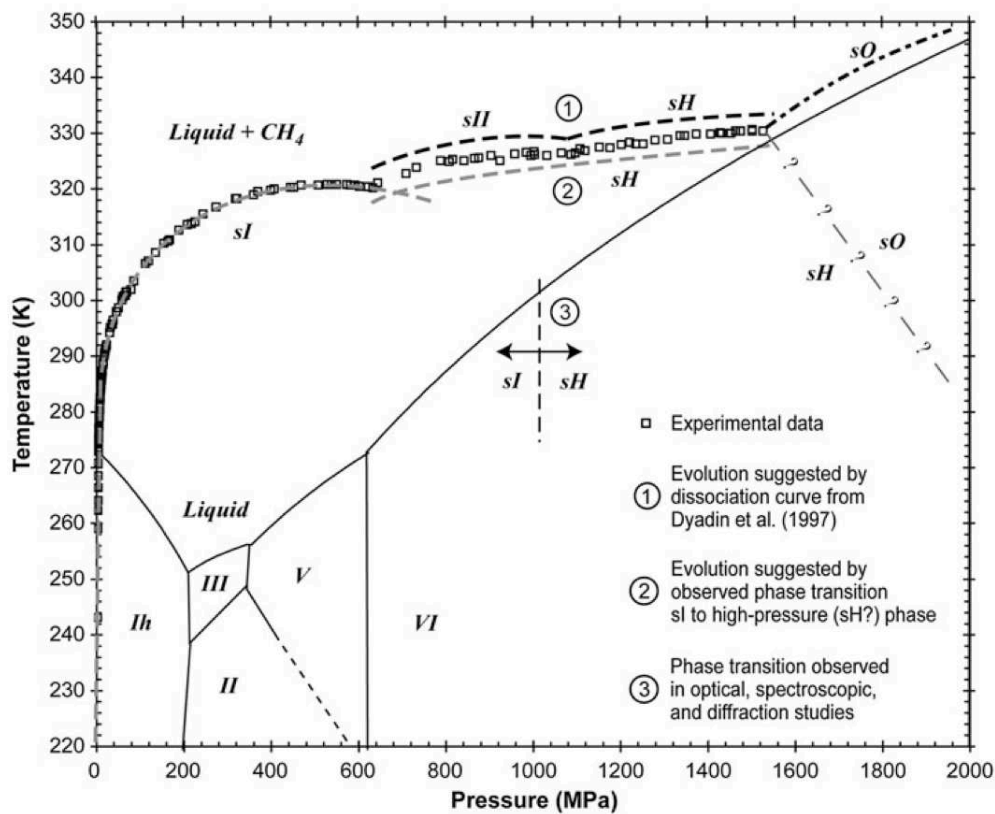


Figure 1.19: Diagramme de phase du système H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>, d'après Fortes and Choukroun (2010).

(1987) ont proposés que des quantités importantes de CH<sub>4</sub> accrétées durant la formation de Titan soient stockés en profondeur sous forme de clathrates. La libération progressive de méthane par déstabilisation et cryovolcanisme fournirait une source de méthane à l'atmosphère tout au long de l'évolution de Titan. Choukroun et al. (2010) émettent l'hypothèse que la déstabilisation des clathrates hydrate de méthane viendrait de la fusion partielle de poches d'hydrate d'ammoniaque résiduelles à une composition proche de l'eutectique lors de remontées de panaches chauds au sein de la croûte de glace Ih. La migration de fluide ammoniacé peu dense permettrait d'emporter des quantités importantes de CH<sub>4</sub> par déstabilisation des clathrates, la présence d'ammoniaque dissous réduisant fortement le champ de stabilité des clathrates de méthane Choukroun et al. (2010).

### 1.3.2 Binaires H<sub>2</sub>O-sels

#### Sels potentiellement présents dans les corps planétaires glacés

Les sels hydratés sont prédits comme étant des phases minérales constitutives majeures des satellites de glaces notamment à cause de l'altération des silicates durant la différenciation (Kargel, 1991; Zolotov, 2012). Cette hypothèse est renforcée par la détection de signatures de sulfates hydratés à la surface d'Europe et de Ganymède (Zolotov and Shock, 2001; McCord et al., 2001; Prockter et al., 2010; Dalton et al., 2012).

Cependant, certains auteurs ont récemment remis en cause leur origine endogène (Brown and Hand, 2013) et proposent d'autres types de sels, tels les chlorures plus compatibles avec les modèles d'altération chondritique récents (Zolotov, 2012).

Les binaires H<sub>2</sub>O-sels les plus étudiés dans le cas des satellites de glaces sont les binaires de sulfate de magnésium H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub>, de sulfate de sodium H<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de sulfate d'ammonium H<sub>2</sub>O–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fortes and Choukroun, 2010; Sohl et al., 2010). On peut aussi citer l'acide sulfurique H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, espèce ionique prédite au sein des océans profonds des satellites, suite à sa détection à la surface d'Europe (Orlando et al., 2005).

Le diagramme de phases de ces différents composés à pression ambiante est relativement bien connu (Fortes and Choukroun, 2010, et références incluses). L'influence de leur concentration sur la densité et la viscosité des fluides aqueux à pression ambiante a aussi été étudiée (Fortes and Choukroun, 2010). Cependant, l'extension de ces diagrammes aux pressions d'intérêts pour les satellites de glace reste très limitée.

#### Binaire H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub>

Le diagramme de phase du binaire H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub> est un diagramme eutectique sans solution solide (figure 1.20). Les premiers travaux sur des échantillons polycristallins et monocristallins d'epsomite (Mg-

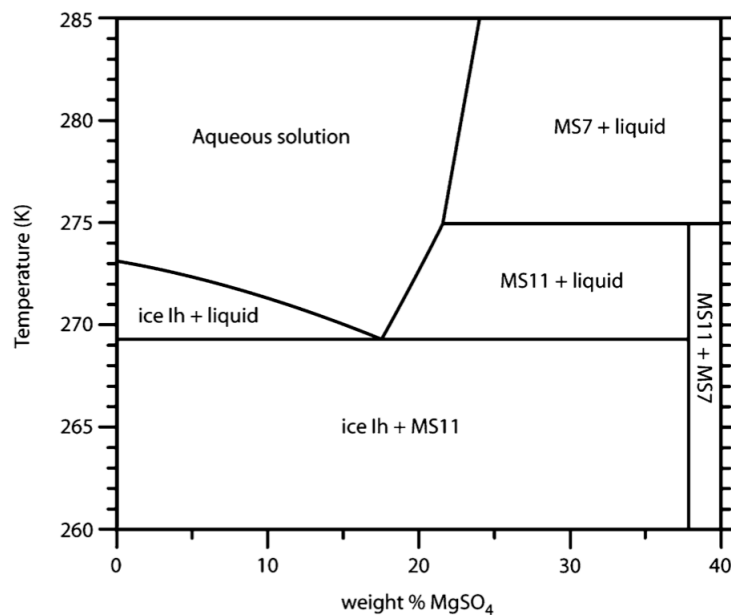


Figure 1.20: Diagramme de phase du système H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub> à 1 bar, d'après Fortes and Choukroun (2010). La phase MS7 est l'epsomite (Mg–SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) et la phase MS11 est l'undecahydrate de magnésium (Mg–SO<sub>4</sub>·11H<sub>2</sub>O), la phase cristalline hydratée la plus riche en eau à pression ambiante.

SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O- MS7) ont été réalisés par Bridgman (1948a,b) puis complétés par les expériences de Livshits et al. (1963). Plus récemment, suite à l'intérêt pour ce système en planétologie, plusieurs équipes ont

étudié la fusion du binaire H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub> jusqu’à 400 MPa pour Hogenboom et al. (1995), jusqu’à 2 GPa pour Grasset et al. (2001) et jusqu’à 4.5 GPa pour Nakamura and Ohtani (2011). Un certain nombre de polymorphes de haute pression des phases hydratées de sulfate de magnésium ont été décrites (voir Fortes and Choukroun, 2010, et références incluses). Dans le cas de MS7, trois transitions de phases polymorphiques ont été observées à 1.4, 1.6 et 2.5 GPa, respectivement. Une réaction de déshydratation a été également observée, produisant un hydrate de magnésium moins hydraté et de l’eau libre (Gromnitskaya et al., 2013). Une transition similaire dans MS11 a été observée au-dessus de 1 GPa à 270 K (Fortes and Choukroun, 2010). Le changement de volume associé à cette transition (de l’ordre de quelques %) est en accord avec les hypothèses de régimes tectoniques extensifs globaux visibles à la surface Ganymède, attribués à la déshydratation de MS11 (Day et al., 2002; Fortes and Choukroun, 2010).

Le diagramme de phase du système H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub> reste encore grandement mal connu, et un certain nombre d’études à haute pression sont encore nécessaires afin de correctement contraindre son effet sur la structure et l’évolution des satellites de glace. Cependant, une étude préliminaire récente de Vance et al. (2013) sur la structure interne de Ganymède en présence de MgSO<sub>4</sub> dissous, montre la grande variabilité de structures internes possibles en fonction du flux de chaleur. Cette étude a aussi permis de montrer la disparition quasi-complète des couches profondes de glace V et VI pour des flux de chaleur proche de 277 mW.m<sup>-2</sup> et 10% de MgSO<sub>4</sub> dissous dans l’océan. Sans la couche de glace dense entre l’océan et le manteau silicaté, les échanges chimiques seraient grandement facilités. Ce résultat illustre la grande importance des solutés dissous, et notamment des sels, sur la structure et l’habitabilité des satellites de glaces.

Les autres binaires hypothétiques au sein des satellites de glace sont le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, le (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. Ces binaires ont tous des diagrammes de type eutectique sans solution solide dans les conditions thermodynamiques étudiées (Fortes and Choukroun, 2010) mais souffrent d’un manque de données à haute pression. Si un certain nombre de transitions à haute pression ont été découvertes dans les systèmes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, aucune mesure à haute pression des courbes de fusion n’existe à ce jour pour le binaire (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O (Fortes and Choukroun, 2010). Dans le cas du binaire H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, aucune mesure à haute pression n’est actuellement disponible, probablement à cause du caractère fortement corrosif du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en solution.

### **Le binaire H<sub>2</sub>O–NaCl**

Le système H<sub>2</sub>O–NaCl est un des binaires les plus étudiés à cause de sa large distribution à la surface terrestre, dans les océans, la dynamique océanique, la subduction, l’hydrothermalisme, le métamorphisme et dans une grande variété d’applications industrielles entre autres. Le diagramme de phase du système à 1 bar est un diagramme eutectique simple sans solution solide (Figure 1.21). L’hydrohalite (NaCl·2H<sub>2</sub>O) décrite pour la première fois par Hausmann (1813) à Salzburg en Autriche est le minéral hydraté cristallisant à l’eutectique à 1 bar.

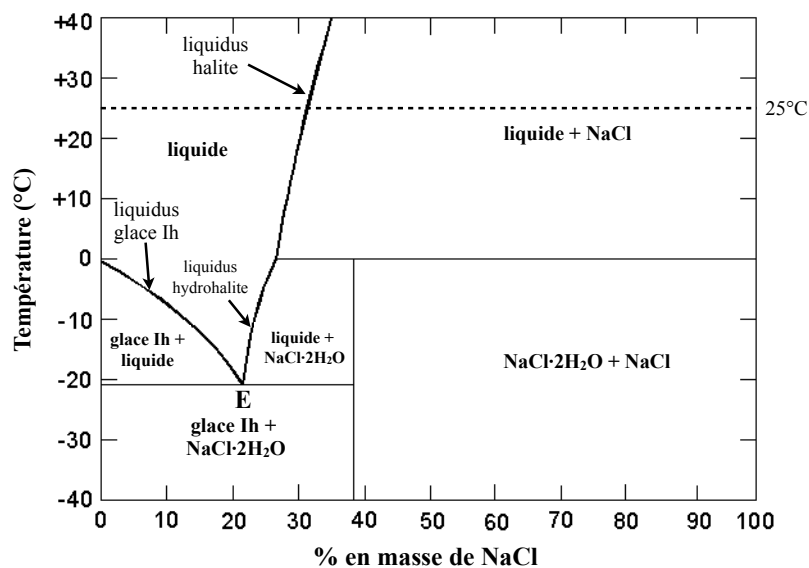


Figure 1.21: Diagramme de phases du système H<sub>2</sub>O–NaCl à 1 bar. Le point eutectique E est situé à 252 K et 23.3 % de NaCl (Bodnar, 1993; Atkins and De Paula, 2010). La ligne en pointillés à 25°C correspond à la ligne de base de la figure 1.22.

Si ce système a été très bien étudié à basse pression, peu de mesures à plus haute pression sont disponibles à l'heure actuelle. Les travaux initiaux de Adams and Gibson (1930); Adams (1931) sur la fusion de l'hydrohalite, et ensuite sur le diagramme de phases complet à 25°C (Figure 1.22,a) ont été menés en utilisant une chambre à piston mobile mesurant les variations de volume et la température. Cependant, ils ne permettent pas d'observer et d'analyser l'échantillon *in situ*. A haute pression, la concentration en NaCl de l'eutectique reste globalement proche de 25 %, similaire à celle à 1 bar. On constate également que le diagramme à haute pression reste un diagramme eutectique sans solution solide dans le cas de la glace d'eau, ici la glace VI. Cela suggère que la glace VI cristallise de façon incongruente et n'incorpore pas de NaCl dans sa structure. Dans la partie riche en NaCl du diagramme, on constate deux transitions de phases, l'une à 0.8 GPa où l'hydrohalite devient la phase solide stable et une réaction de déshydratation à 1.18 GPa où la halite devient à nouveau la phase stable jusqu'à l'eutectique situé à 1.67 GPa. A l'eutectique, la cristallisation de glace se fait uniquement en association avec du NaCl, contrairement à ce qui se passe à pression atmosphérique où NaCl·2H<sub>2</sub>O est la phase solide stable à l'eutectique (Figure 1.21). Le champ de stabilité local de l'hydrohalite entre 0.8 et 1.18 GPa est dû à sa courbe de déshydratation. Celle-ci a été mesurée par Adams and Gibson (1930) et prévoit sa stabilité sur une plus grande gamme de pression en dessous de 25°C (Figure 1.22,b). A titre d'exemple, à 20°C, le champ de stabilité de l'hydrohalite s'étend de 0.5 à au moins 1.4 GPa (Adams and Gibson, 1930) . Ces résultats ont été récemment confirmés par Mirwald (2005) qui prédit une stabilité de l'hydrohalite jusqu'à au moins 1.5 GPa en dessous de environ 25°C (Figure 1.22,c). Au-delà de 0.8 GPa, la réaction de déshydratation est quasi isotherme à environ 25°C. Les auteurs, n'ayant pas constaté de transitions de phase dans la glace VI ou dans la halite, expliquent cette

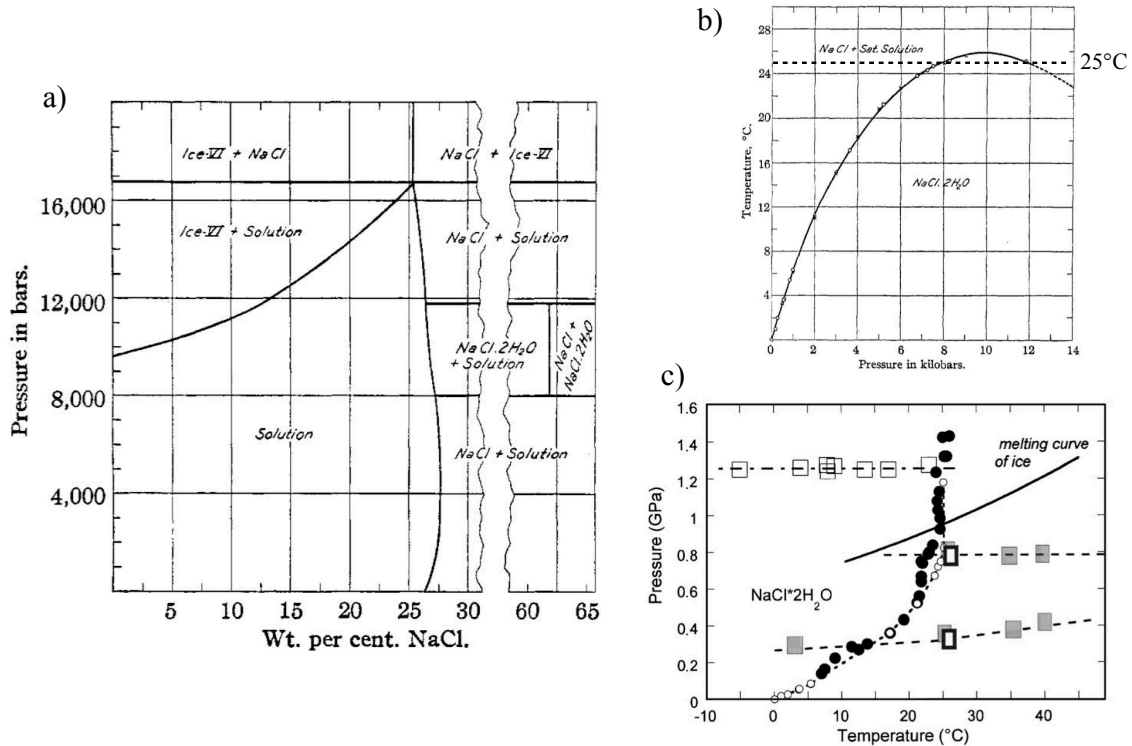


Figure 1.22: a) Diagrammes de phases du système H<sub>2</sub>O–NaCl à 25°C, d’après (Adams, 1931). b) Courbe de déshydratation de l’hydrohalite déterminée par Adams and Gibson (1930) avec l’isotherme à 25°C. c) Courbe de déshydratation de l’hydrohalite déterminé par Mirwald (2005). Les cercles blancs sont les données obtenues par Adams and Gibson (1930), les cercles pleins sont les données obtenues par Mirwald (2005). Les carrés interconnectés par la ligne en pointillé-tiret représentent la transition de phase solide du NaCl·2H<sub>2</sub>O. Les rectangles gris reliés par les lignes en tirets représentent les transitions structurelle de H<sub>2</sub>O liquide, et les rectangles blancs la même transition structurelle pour un solution saturée en NaCl.

transition par la transition structurelle dans l’eau liquide associée à un changement d’entropie des solutions aqueuses. Cette transition d’une structure de faible densité (LDW - Low Density Water) vers une structure de plus haute densité (HDW - High Density Water) à plus haute pression a aussi été décrite par (Soper and Ricci, 2000), en utilisant la diffraction des neutrons et par Saitta and Datchi (2003) en utilisant la dynamique moléculaire des potentiels empiriques. Une transition de phases solides à 1.275 GPa a été reportée lors de plusieurs compressions (Figure 1.22,c), cependant la nature du changement de structure à haute pression n’a pas pu être déterminée (Mirwald, 2005).

La partie riche en eau du diagramme (< 25% NaCl) a été récemment explorée à haute pression pour étudier à la fois les équilibres liquide-solide, et les solide-solide au-delà de la transition de phase avec la glace VII à 2.17 GPa (Frank et al., 2006, 2008; Valenti et al., 2012; Frank et al., 2013). Dans le cas des liquidus des glaces de H<sub>2</sub>O de haute pression, une seule étude récente par Valenti et al. (2012), montre l’effet du sel dissout sur les glaces de -40 à +25°C et jusqu’à 1.4 GPa pour des concentrations de NaCl allant de 5 à 25% en masse. Cette étude a été réalisée en cellule à enclumes en diamant en utilisant le quartz



comme calibrant de pression et la cryométrie<sup>1</sup> pour la mesure des concentrations initiales. Elle montre clairement un déplacement des champs de stabilité des phases de glace dense à de plus haute pression pour 5% de NaCl (Figure 1.23).

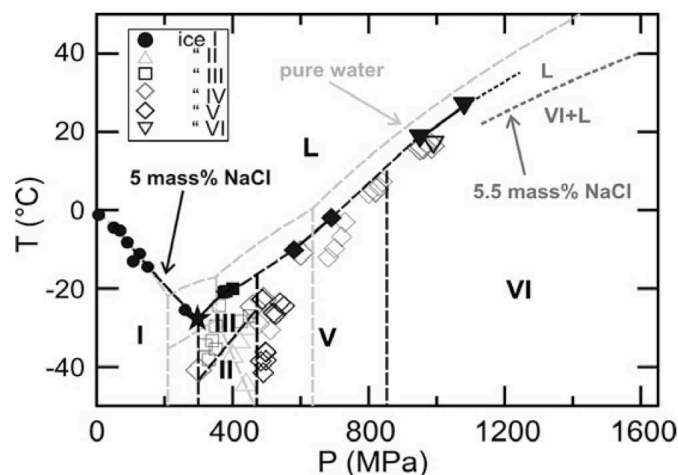


Figure 1.23: Données expérimentales et diagrammes de phase du système NaCl–H<sub>2</sub>O pour 5% de NaCl, d'après Valenti et al. (2012). Les chiffres I, II, III, V et VI représentent les différents polymorphes de la glace de H<sub>2</sub>O, les symboles noirs pleins sont les données de liquidus, l'étoile noire est la coordonnée du point triple glace I + glace III + liquide observé, et les symboles vides sont les points d'analyses optique et Raman. Les courbes noires en tirets sont les nouvelles transitions de phase déterminées à 5% en masse de NaCl, les courbes grises claires sont les transitions dans le cas de H<sub>2</sub>O pur, et celles en gris foncé sont celles provenant de l'étude préliminaire de Manning and Daniel (2008). Aucune mesure des points triples glace III + glace V + liquide, ni glace V + glace VI + liquide n'est faite et donc les positions de ces transitions sont hypothétiques.

D'autres études se sont intéressées au système H<sub>2</sub>O–NaCl à très haute pression. Frank et al. (2006) ont pour la première fois mesuré l'influence du NaCl sur les paramètres de maille de la glace VII. Ces expériences ont été réalisées en cellule à enclumes en diamant et utilisent la diffraction des rayons X par source synchrotron, et la spectroscopie Raman. Le résultat principal de cette étude est la grande solubilité du sel au sein de la glace VII, formant ainsi une solution solide pouvant contenir jusqu'à  $7.5 \pm 2.5$  % en masse de NaCl ( $2.4 \pm 0.8$  mol%). En outre, le volume de la glace VII salée (5% en masse de NaCl dissous) est mesuré comme 5% plus faible que celui de la glace VII pure. L'augmentation du pic de diffraction {200} de la glace VII salée par rapport à la glace VII pure suggère que l'incorporation du NaCl au sein de la structure de la glace VII se fait au niveau des espaces disponibles pour les impuretés en position face centrée dans la structure cubique de la glace VII. Plus récemment, Frank et al. (2008) ont montré également une exsolution du NaCl à des températures supérieures à 500 K, et Frank et al. (2013) ont montré que la glace VII est capable d'incorporer du méthanol dans sa structure.

Ce phénomène d'incorporation de sel dans la structure de la glace VII a été observé en diffraction de neutron et modélisé par calcul *ab initio* par Klotz et al. (2009) pour le système D<sub>2</sub>O–<sup>7</sup>LiCl. Klotz

<sup>1</sup>Mesure du point de fusion des solutions H<sub>2</sub>O–NaCl à 1 bar (Bodnar, 1993).

et al. (2009) ont observé de la diffusion caractéristique à l'incorporation d'éléments interstitiels au sein d'une structure cristallographique (Metzger and Trautmann, 1985). Le volume mesuré de la maille unitaire augmente d'environ 8% par rapport à celui de la glace VII pure aux mêmes conditions de pression et de température. De plus, une forte augmentation des facteurs de déplacement de l'oxygène ( $\langle u_O^2 \rangle^{1/2} = 0.34 \text{ \AA}$ ) et du deuterium ( $\langle u_D^2 \rangle^{1/2} = 0.35 \text{ \AA}$ ) est observée par rapport à celui de la glace VII pure ( $\langle u_{iceVII}^2 \rangle^{1/2} = 0.16 \text{ \AA}$ ) (Jorgensen and Worlton, 1985). Cette augmentation est interprétée comme due à un désordre structurel provoqué par l'incorporation de LiCl plutôt qu'à un effet de l'agitation thermique. Les auteurs n'ont pas observé la transition vers une structure de type glace VIII dans laquelle les hydrogènes sont ordonnés, même à près de 200 K en-dessous de la transition isotherme prédite. Ceci serait dû aux fortes interactions électrostatiques mises en jeu lorsque LiCl est incorporé dans la structure de la glace VII. Ces observations, confirmées par la modélisation *ab initio* (360 atomes), suggèrent l'incorporation de LiCl au sein de la structure de la glace VII. Les sites des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , proposés par Klotz et al. (2009) sont en position face centrée pour le  $\text{Li}^+$  (en coordination octaédrique), en accord avec ce que propose Frank et al. (2006) pour NaCl, et en substitution d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le cas du  $\text{Cl}^-$  (Figure 1.24). La concentration de la glace VII synthétisée lors de cette expérience est de  $6\text{D}_2\text{O-LiCl}$ , c'est à dire environ 16.6 mol%.

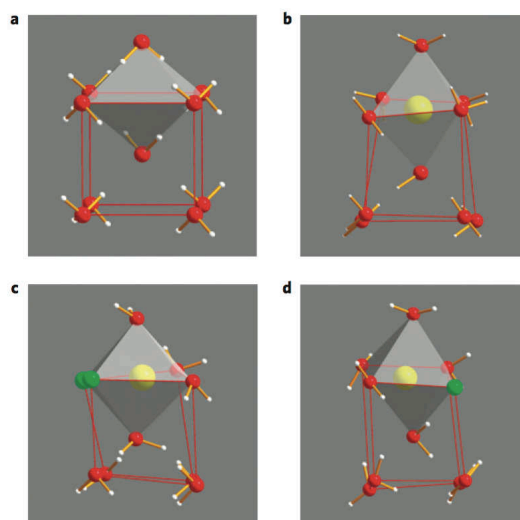


Figure 1.24: a) Structure de la glace VII pure désordonnée. b–d) Exemples de trois configurations typiques de glace VII salée ( $\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dérivée des calculs *ab initio*. Celles-ci montrent la structure de la glace VII pure (a) et la distorsion de la structure provoquée par l'incorporation des ions  $\text{Li}^+$  en jaune et  $\text{Cl}^-$  en vert (b,c,d).

Ces études ont démontré que la glace VII existe sous la forme d'une solution solide au sein du système  $\text{H}_2\text{O}$ -sels dans le cas des sels alcalins halogénés LiCl et NaCl. Cependant les études réalisées jusqu'à présent ne permettent pas d'obtenir un consensus sur l'influence des sels dissouts sur le volume de glace VII. Frank et al. (2006, 2013) observent que le volume spécifique de la glace VII diminue de 5% pour une

solution de départ de 5 wt%, alors que Klotz et al. (2009) calcule une augmentation du volume de 8% entre la glace VII de H<sub>2</sub>O et la glace VII formées d'hexahydrate de chlorure de lithium (LiCl·6H<sub>2</sub>O). De plus, le partage de sels entre la saumure et la glace VII reste approché dans le cadre de ces études (concentration maximum de  $2.4 \pm 0.8$  mol% pour NaCl (Frank et al., 2006) et au moins de 16.7 mol% pour LiCl (Klotz et al., 2009)) mais n'a pas pu être mesuré *in situ*.

Ce type de glaces salées possède, selon toute vraisemblance, des propriétés physiques significativement différentes de leur équivalent en corps pur, ce qui le rends très intéressant pour son application en planétologie et en exobiologie. Cependant, l'incorporation de sel au sein des glaces de plus basse pression, présentes dans le manteau des satellites de glaces, comme la glace VI, n'a pas encore été étudiée. Si l'incorporation est aussi possible au sein de la structure de ces glaces, cela pourrait avoir une influence importante sur le bilan géochimique au sein des satellites de glace. Le manteau glacé de ces corps planétaires pourraient alors être un réservoir important de sels et un vecteur de transport de ces composés vers l'océan de sub-surface. De plus, les propriétés dépendantes intrinsèquement de la structure cristallographique et de l'incorporation d'impuretés, comme la densité ou la rhéologie seront, selon toute vraisemblance, aussi affectées par l'incorporation de composés ioniques. Par exemple, la conductivité ionique du monohydrate d'iode (LiCl·D<sub>2</sub>O) est  $10^6$  fois plus importante que celle de la glace de H<sub>2</sub>O pure, et permettrait à elle seule d'expliquer le champ magnétique de Callisto (Zimmer et al., 2000; Klotz et al., 2009).

## Conclusions

Les propriétés thermodynamiques et physiques du système H<sub>2</sub>O–NaCl et plus généralement des binaires H<sub>2</sub>O–sels sont encore très mal contraintes à ce jour dans la gamme de pression d'intérêt pour les corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O. Beaucoup de données restent à déterminer, notamment dans le cas des courbes de fusions, très importantes pour la modélisation des océans profonds, des fluides et de l'habitabilité des satellites de glaces. Les caractéristiques des solutions solides de haute pression, comme la glace VII, dans ces systèmes chimiques sont également encore mal connues.

Du point de vue de la rhéologie, l'état des connaissances actuelles est insuffisant pour permettre de décrire les intérieurs des exoplanètes océans, possédant un large manteau de glace de haute pression. La réalisation d'expériences afin de déterminer les lois de fluages des glaces reste limitée à des pressions trop faibles pour étudier des phases comme la glace X.

Ce travail de thèse s'est donc concentré sur la détermination précise des liquidus de la glace VI et de la glace VII dans le binaire NaCl–H<sub>2</sub>O. Une seconde partie de mon travail de thèse s'est intéressée au partage du sel au sein des structures de la glace VI et VII en utilisant la technique de haute pression de cellule à enclumes en diamant couplée au méthode d'analyse *in situ* telle que la spectroscopie vibrationnelle Raman, ainsi que la diffraction des rayons X et la fluorescence des rayons X à partir d'une source synchrotron.

La troisième partie de mon travail de thèse a consisté à étudier la rhéologie de la glace X en

déterminant les propriétés élastiques et les systèmes de glissement préférentiel à partir du calcul *ab initio* et du modèle de Peierls-Nabarro. Cette approche théorique permet d'étudier des systèmes dont le champ de stabilité en pression est trop important pour être reproduit en laboratoire, comme c'est le cas pour la glace X.



## **Chapitre 2**

# **Méthodes expérimentales, analytiques et numériques à haute pression.**

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude expérimentale *in situ* et théorique des glaces de haute pression. Je présente ici, dans une première partie, le dispositif de haute pression à haute température utilisé, la cellule à enclumes de diamant en association à un chauffage résistif externe. Je détaille ensuite les aspects théoriques et techniques de la spectroscopie Raman, ainsi que certains points de métrologie développée à haute pression pour permettre une grande précision des mesures. Je présente ensuite les techniques analytiques utilisant le rayonnement synchrotron réalisées à l'ESRF à Grenoble, comprenant la diffraction des rayons X et la fluorescence des rayons X. Enfin, dans la dernière partie, sont présentées les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité ainsi que le modèle de Peierls-Nabarro, utilisées pour étudier les propriétés mécaniques de la glace X.

## 2.1 Dispositif haute pression, haute température : la cellule à enclumes en diamant

La cellule à enclumes à diamant (CED) est une technique de référence en sciences expérimentales pour l'étude *in situ* de matériaux sous haute pression statique. Il existe d'autres techniques dites "de gros volume" comme l'autoclave ou la presse Belt, entre autres. L'utilisation de la CED a été indispensable ici de part la grande gamme de méthodes analytiques qu'elle permet d'utiliser *in situ*.

Le principe de base de la CED repose sur le fait que pour obtenir des pressions importantes, il faut appliquer une grande force sur la plus petite surface possible. Le choix d'utiliser le diamant comme enclume est guidé par sa grande résistance mécanique et sa transparence à de nombreux types de rayonnement électromagnétique. La CED peut être couplée à un grand nombre de méthodes analytiques : microscopie optique, spectroscopies vibrationnelles Raman, infrarouge et Brillouin, diffraction de Rayons X, fluorescence X, absorption X, etc. (Figure 2.1).

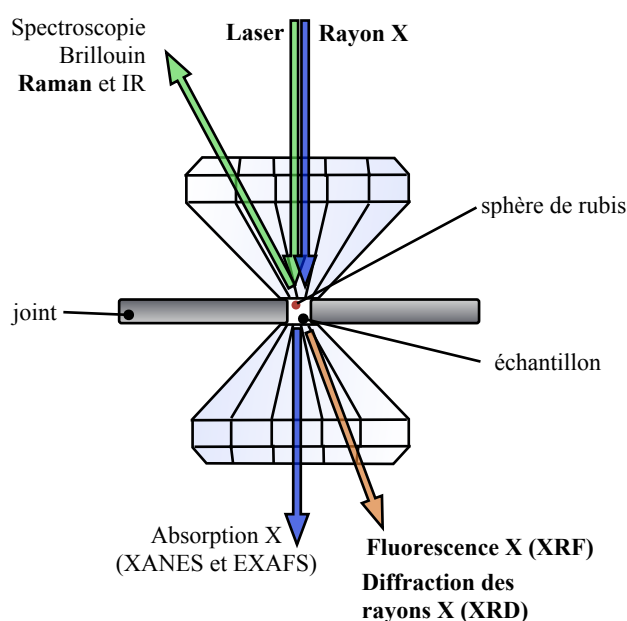


Figure 2.1: Principe de la CED. L'échantillon est comprimé entre les culasses des enclumes de diamants et placé au milieu de la cavité cylindrique d'un joint métallique de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. La pression est mesurée *in situ* grâce au déplacement de la raie R1 de la sphère de rubis introduite dans le volume expérimental. De nombreuses techniques d'analyse *in situ* peuvent être utilisées afin de déterminer certaines des propriétés de l'échantillon à haute pression. Celles utilisées au cours de ce travail de thèse sont inscrites en gras.

L'échantillon de taille variable, d'une dizaine à quelques centaines de microns, est placé à l'intérieur d'un joint d'étanchéité puis comprimé entre les deux pointes taillées, les « culasses », d'une paire de diamants sans défaut, placées face à face (Figure 2.1). Les deux diamants sont collés à l'aide d'une colle



céramique sur des sièges : un siège solidaire du corps de la cellule, et un autre fixé sur un piston coulissant. La force appliquée au niveau du piston est alors décuplée au niveau des culasses. Pour un rapport de surfaces typique de  $10^4$ , une pression de 50 bars (5 MPa) sur le piston induira une pression de 50 GPa au niveau des culasses. Il est possible de choisir préalablement la surface des culasses afin d'opérer dans la gamme de pressions souhaitée.

### 2.1.1 Bref historique.

En s'appuyant sur le principe des enclumes opposées en alliage carbone-tungstène développé par Bridgman (1940), Weir et al. (1959) ont utilisé cette technique pour la première fois en 1959 pour des mesures de spectroscopie infrarouge sous pression. La CED est devenue une technique très largement utilisée après de nombreux développements dont deux majeurs qui furent l'utilisation de joints métalliques pour confiner l'échantillon (Van Valkenburg, 1965), et l'utilisation de fluorescence du rubis pour la mesure de pression *in situ* (Forman et al., 1972). Un résumé de l'histoire des développements et des différentes méthodes analytiques couplées à la CED a été rédigé Bassett (2009) pour les cinquante ans de l'invention de la CED .

### 2.1.2 La CED utilisé dans cette étude.

Durant ce travail de thèse, je me suis limité à des pressions assez faibles en dessous de 10 GPa, zone d'intérêt pour les courbes de fusion des glaces VI et VII en planétologie. En effet, la pression maximum au sein des satellites de glace n'est pas estimée au-delà de 10 GPa (Showman et al., 1997), et la température d'intérêt pour les mesures des courbes de fusion de  $H_2O$  est située en dessous de 300°C dans cette gamme de pression (Datchi et al., 2000).

J'ai utilisé au cours de cette thèse des cellules à membrane de type Chervin initialement développées pour la spectroscopie IR (Chervin et al., 1995) (Figure 2.2). Grâce à leur grande ouverture angulaire de 60° ce type de CED permet l'utilisation couplée de techniques de diffraction, de fluorescence X et de spectroscopies vibrationnelles Raman. Le mouvement du piston est contrôlé par une membrane métallique déformée par la pression d'un gaz, ici de l'hélium (Figure 2.2). Dans le cadre des expériences que j'ai réalisées le long des courbes de fusions de la glace, il est capital de contrôler le plus finement possible la pression. J'ai donc utilisé un dispositif de pression d'hélium contrôlé manuellement, permettant une excellente réactivité.

L'intensité d'émission Raman des modes symétriques des OH étant relativement faible, il est nécessaire pour des expériences utilisant la spectroscopie vibrationnelle Raman, d'utiliser des diamants ultra-low fluorescence. Les tablettes des diamants correspondants sont de 500  $\mu m$ . Pour les mesures de fluorescence X, une configuration asymétrique a été utilisée : 1.2 mm de hauteur pour une tablette de 0.55 mm du côté demi-sphère (coté détecteur), et 1.5 mm de hauteur pour une tablette de 0.6 mm côté plateau (coté faisceau incident). Ceci permet une plus grande ouverture angulaire en sortie et permet ainsi de placer le détecteur

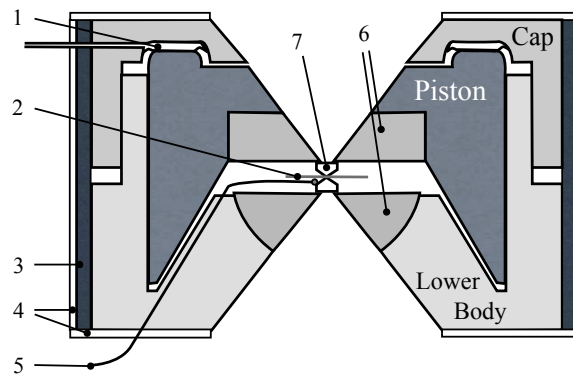


Figure 2.2: Schéma d'une cellule à membrane de type Chervin Chervin:1995ve. 1) Membrane métallique. 2) Joint d'étanchéité métallique. 3) Manchon chauffant. 4) Bande céramique d'isolation thermique. 5) Thermocouple type K. 6) Sièges (plateau en haut et demi-sphère en bas). 7) Enclumes en diamant. Modifié d'après Chervin et al. (1995).

de fluorescence à un angle maximal, ainsi que d'amoinrir l'atténuation du signal de fluorescence.

Mes expériences se sont essentiellement déroulées entre le solidus et le liquidus. Ceci signifie qu'une phase fluide  $H_2O$ -sels était toujours présente, ce qui assure une répartition hydrostatique de la contrainte uni-axiale imposée par les diamants.

Lors de mes expériences, il a été nécessaire de pouvoir assurer un chauffage précis et stable de l'échantillon. Pour cela, j'ai utilisé un four résistif externe à bobinage (Watlow<sup>®</sup>) car il est le plus adapté à la gamme de température considérée. De plus, le design massif de la cellule à membrane de type Chervin permet une très bonne conduction de la chaleur vers l'échantillon. Ce dispositif de chauffage se présente sous la forme d'un manchon chauffant englobant la CED et contrôlé par un système régulateur de température (Watlow<sup>®</sup>). La chaleur produite par effet Joule est ensuite transmise par conduction à l'échantillon situé au centre de la CD. Le diamant étant un excellent conducteur thermique, la différence de température mesurée au niveau des tablettes et sur le bord des diamants n'excède jamais 0.5 K dans cette gamme de température. La température mesurée par le thermocouple au niveau du bord du diamant peut être considérée comme très proche de celle régnant au sein de la chambre de compression (Figure 2.2). L'installation d'un tissu céramique d'isolation thermique a permis d'obtenir une grande stabilité de la température interne ( $\pm 1$  K) durant les expériences. Cette méthode permet de chauffer l'échantillon précisément jusqu'à 500°C environ.

### 2.1.3 Choix du type de joint

Le choix du type de joint dépend de la pression et de la température à atteindre, mais aussi de la nature de l'échantillon. Pour mes expériences, le joint doit assurer une bonne tenue mécanique mais également rester inerte chimiquement vis-à-vis de l'échantillon aqueux. A haute température, le fluide aqueux devient corrosif et l'utilisation de l'acier inoxydable est donc à proscrire.

Pour éviter toute réaction entre l'acier inoxydable et l'échantillon, le joint est rendu inerte par une

couronne en platine. Ce joint a été mis au point par Datchi et al. (2000) puis modifié par Sanchez-Valle et al. (2003). Comme illustré sur la Figure 2.3, le joint, d'une épaisseur initiale de  $200\text{ }\mu\text{m}$ , est indenté entre les deux diamants pour former une zone plus fine de  $80\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (étape 1). Cette opération permet d'indurer le joint et d'imposer la géométrie des diamants, ce qui permet d'assurer une meilleure étanchéité lors de l'expérience. Au centre de cette indentation est percé un trou de  $250\text{ }\mu\text{m}$  par électroérosion (étape 2). La cavité cylindrique formée au centre du joint en acier inoxydable est ensuite bouchée avec un morceau de platine de volume similaire (étape 3). Le joint ainsi rebouché est indenté à nouveau entre les deux diamants (étape 4). Cette étape va permettre de « souder » le platine au reste du corps du joint, et de se débarrasser du platine superflu qui, par fluage lors de la deuxième indentation, sera plus facile à retirer à l'aide d'une pointe. Un trou d'un diamètre de  $200\text{ }\mu\text{m}$  est ensuite percé au centre du platine et forme ainsi la chambre de compression de l'échantillon (étape 5).

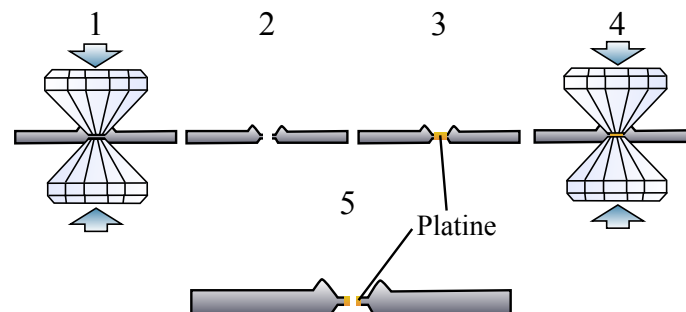


Figure 2.3: Principe de fabrications des joints d'étanchéité utilisé durant ce travail de thèse.

## 2.2 Méthode analytique in situ : la spectroscopie Raman

### 2.2.1 Principe

La spectroscopie vibrationnelle Raman est une méthode analytique non invasive et non destructive largement utilisée pour l'analyse in situ en minéralogie en général et en cellule à enclumes de diamant en particulier. Elle repose sur l'étude des modes de vibration des liaisons atomiques et permet l'identification rapide des échantillons étudiés, qu'ils soient à l'état solide, liquide ou gazeux. Les modes de vibration dépendant du type, du nombre et de la force des liaisons entre atomes, la spectroscopie Raman est donc une technique de choix pour l'analyse des changements de structure et/ou de l'environnement moléculaire comme c'est le cas pour les glaces de haute pression où les fluides riches en sels présentent chacun des spectres très caractéristiques.

Lorsqu'une source intense monochromatique de type laser, de fréquence  $\nu_0$  est envoyée sur un échantillon, la majorité des photons sont réfléchis. Une faible quantité de photons ( $1/10^3$  de l'intensité incidente) est diffusée par l'échantillon. La lumière est diffusée majoritairement de manière élastique (diffusion de

Rayleigh). Une infime partie (environ  $10^{-7}$  de l'intensité incidente) est diffusée de manière inélastique. La mise en évidence de la diffusion de la lumière avec des énergies décalées par rapport à celle de la source incidente a été observée pour la première fois par sir C.V. Raman et K. S. Krishnanen en 1930. Cette différence d'énergie correspond à l'énergie de la transition vibrationnelle (Figure 2.4).

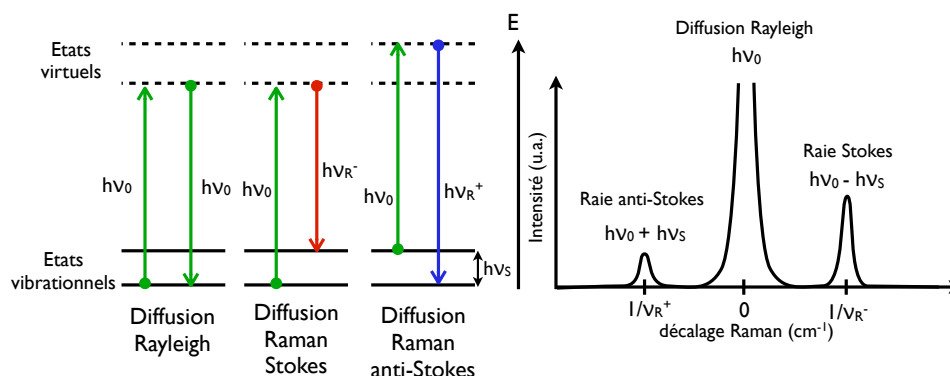


Figure 2.4: Principe de l'effet Raman.

D'un point de vue microscopique, une source incidente d'énergie  $h\nu_0$  est diffusée de trois façons différentes par un matériau. Avec la même énergie  $h\nu_0$  dans le cas de la diffusion de Rayleigh, avec l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_{R^-} = h\nu_0 - h\nu_S$  pour les raies Stokes, et avec un photon d'énergie  $h\nu_{R^+} = h\nu_0 + h\nu_S$  pour les raies anti-Stokes. L'utilisation de la distribution de Boltzman permet de prédire à température ambiante, étant donné que les états vibrationnels de basse énergie sont les plus peuplés, que les émissions de type Stokes sont plus probables (donc plus intenses) d'environ un ordre de grandeur que les raies anti-Stokes.

L'effet Raman provient de la diffusion inélastique d'une radiation incidente par un mode de vibration, ou phonon. Pour un mode de vibration donné, si la dérivée du tenseur de polarisabilité  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  est non nulle à la position  $Q_0$  alors ce mode sera actif en Raman. Les modes actifs en Raman peuvent être déterminés grâce à la théorie des groupes (Dresselhaus et al., 2008).

### 2.2.2 Spectre Raman des différentes phases de H<sub>2</sub>O étudié durant cette thèse

Le spectre Raman de H<sub>2</sub>O se décompose en modes vibrationnels intra et intermoléculaire. On distingue notamment, par intensité décroissante, les modes d'étirements (stretching) autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , les modes de déformation (bending) HOH autour de  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , de libration autour de  $700 \text{ cm}^{-1}$  et les modes de connectivité autour de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Je me suis uniquement servi, durant ce travail, des modes de vibration intramoléculaires d'étirement de la liaison O-H dans la région entre  $2700$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Ils sont largement utilisés pour l'identification des différentes phases de l'eau du fait de leur forte intensité et de la variation significative de leur profil d'une phase à une autre (Whalley, 1977; Chou, 1998), comme illustré sur la Figure 2.5.

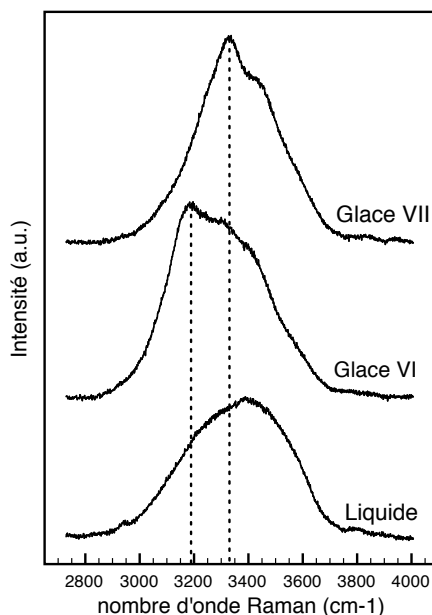


Figure 2.5: Spectres Raman des bandes d'étirement symétrique O-H des différentes phases étudiées en CED durant cette thèse. Les lignes verticales en tirets représentent les maximums des spectres de la glace VI ( $3190\text{ cm}^{-1}$ ) et de la glace VII ayant servi pour l'identification des phase en *in situ*.

L'identification des glaces VI et VII se fait aisément car la glace VI possède un maximum à environ  $3190\text{ cm}^{-1}$  et la glace VII à  $3330\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode d'étirement symétrique en phase  $\nu_1(A_{1g})$  (Figure 2.5). De plus, la glace VII possède un palier caractéristique à  $3450\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode d'étirement symétrique hors phase  $\nu_1(B_{1g})$  (Whalley, 1977; Pruzan et al., 1990; Lin et al., 2004). Le mode d'étirement antisymétrique  $\nu_3(E_g)$  n'est pas visible pour la glace VII aux pressions sous lesquelles j'ai travaillé.

### 2.2.3 Instrumentation Raman pour la mesure in situ en CED

Lors de ce travail de thèse, j'ai utilisé le micro-spectromètre Raman confocal Labram HR800 Jobin Yvon (Spectra Physics®) du LGL. Un laser  $\text{Ar}^+$  Spectra Physics® ( $\lambda_0 = 514.5\text{ nm}$ ) a servi de source excitatrice monochromatique.

Le signal monochromatique incident est focalisé par un objectif Mitutoyo® x 50, collectant également les photons retrodiffusés par l'échantillon. Cet objectif permet une ouverture numérique importante de 0.42 pour une distance de travail de 20.5 mm. Le trajet détaillé de la lumière à l'intérieur du spectromètre est illustré dans la Figure 2.6.

Pour l'acquisition de spectre Raman dans la zone d'étirement symétrique des OH, il est nécessaire d'utiliser une puissance incidente de 0.5 W, sans filtre optique afin d'obtenir un signal suffisant. Lors de l'exposition au laser, le dépôt d'énergie associé peut déclencher la formation de précipités au sein du liquide pour des temps d'exposition supérieurs à 1 minute, ainsi que de provoquer la fusion des cristaux de glace.

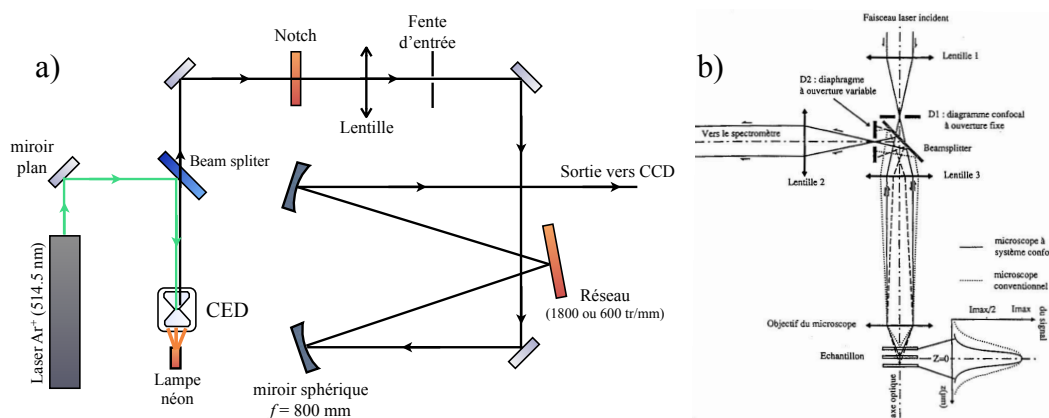


Figure 2.6: a) Schéma du Labram HR800. Le beamsplitter permet de transmettre les photons retrodiffusés par l'échantillon. Le filtre Notch est un filtre passe-bas permettant de s'affranchir des photons ayant une énergie inférieure ou égale à la radiation incidente. Le réseau disperse la lumière qui va ensuite être transmise vers un CCD refroidi par effet Peltier. b) Schéma du système confocal. Modifié d'après Sanchez-Valle (2005).

Ceci peut conduire à mesurer un spectre de glace "contaminé" par une composante plus ou moins importante de liquide. Il est donc important d'éviter de trop exposer l'échantillon au rayonnement laser tout en gardant un rapport signal sur bruit le plus grand possible.

L'utilisation d'un système confocal durant ce travail de thèse a permis de récupérer le signal provenant d'un faible volume à l'intérieur de la chambre de compression (Figure 2.6). Ce système permet ainsi d'obtenir des spectres de haute qualité avec un fort rapport signal sur bruit, un dépôt local d'énergie limité et de discriminer le signal de fluorescence des diamants tout en permettant une analyse ponctuelle au sein du volume expérimental.

La résolution spectrale obtenue est de  $1 \text{ cm}^{-1}$  avec le réseau de 600 tr/mm, pour une gamme spectrale totale par acquisition de 1000 à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la région spectrale observée. Cette gamme spectrale permet d'obtenir en une seule acquisition le spectre des bandes d'étirement OH qui s'étend entre 2700 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , sans qu'il soit nécessaire d'accumuler plusieurs spectres, limitant ainsi le dépôt d'énergie au niveau de l'échantillon.

Afin de pouvoir réaliser des mesures précises de la fluorescence des rubis, et donc de la pression, il est nécessaire de pouvoir corriger de possibles dérives spectrales du spectroscope dues aux variations de température du réseau, par exemple. L'utilisation d'une lampe au néon par transmission à travers la CED (Figure 2.6) a permis d'enregistrer une de ses raies d'émissions à 703.21 nm ( $5215.9 \text{ cm}^{-1}$  dans l'espace spectrale Raman) simultanément à l'acquisition des spectres de fluorescence du rubis (cf Figure 2.8). Ainsi, lors du traitement, la correction de la dérive et la mesure de la fluorescence peuvent être réalisées à partir du même spectre. Ceci permet de s'affranchir des incertitudes plus importantes lorsque la détermination de la dérive est réalisée à partir de la position du mode de vibration symétrique  $T_{2g}$  du silicium à  $520.7 \text{ cm}^{-1}$  mesurée avant et après chaque mesure de fluorescence du rubis.

## 2.3 Élément de métrologie spécifique à cette étude

La mesure précise des conditions thermodynamiques à haute pression et à haute température est l'un des points les plus importants d'une expérience en CED. La mesure de la température a été faite selon une procédure standard (cf. 2.1.2), et sera donc brièvement discutée dans cette section. Dans la gamme de pression et de températures explorées,  $< 20$  GPa et  $< 600$  K, le rubis est un des calibrants optiques les plus adaptés (Datchi et al., 2007). Les variations de méthodes de fabrication et de concentration en  $\text{Cr}^{3+}$  font sensiblement varier cette calibration et induisent d'importantes erreurs aux pressions les plus faibles. Lors de ce travail de thèse, je me suis efforcé d'améliorer la mesure de la pression sur rubis en calibrant précisément l'influence de la température sur ses pics de fluorescence. J'ai également utilisé une méthode d'estimation du taux de fusion à partir des microphotographies prises pendant les expériences en CED.

### 2.3.1 Mesure de la température

La mesure de la température se fait par lecture de la valeur donnée par un thermocouple de type K calibré (classe de tolérance: norme NF EN 60584-2:1993 ; CEI 60584.3 (2007) ; classe 1 ; Utilisation de  $-40^\circ\text{C}$  à  $375^\circ\text{C}$ ) placé sur une des enclumes. Le diamant est un matériau possédant l'une des plus grandes conductivités thermiques, la valeur mesurée par le thermocouple peut alors être considérée comme quasi-égale à celle au sein du volume expérimental. Le calcul de l'incertitude est donné par le constructeur du thermocouple comme étant  $\delta_T = 0.7 + T \cdot 10^{-3}$  avec  $T$  la température mesurée en degrés Celsius.

### 2.3.2 Mesure de la pression

#### Principe de la mesure de la fluorescence du rubis

La pression à l'intérieur de la chambre de compression est déterminée à l'aide de la mesure de la position de la raie R1 du doublet de fluorescence de sphères de rubis dopées au  $\text{Cr}^{3+}$  dont la longueur d'onde dépend de la pression (Figure 2.7).

A température ambiante, le calcul de la pression utilisé obéit au formalisme déterminé par (Mao et al., 1978; XU et al., 1986):

$$P_{(\text{GPa})} = 380.8 \cdot \left[ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right] \quad (2.1)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la raie R1 du rubis mesurée dans les conditions de l'expérience et  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la raie R1 à pression et température ambiante. Cette relation peut être transformée en

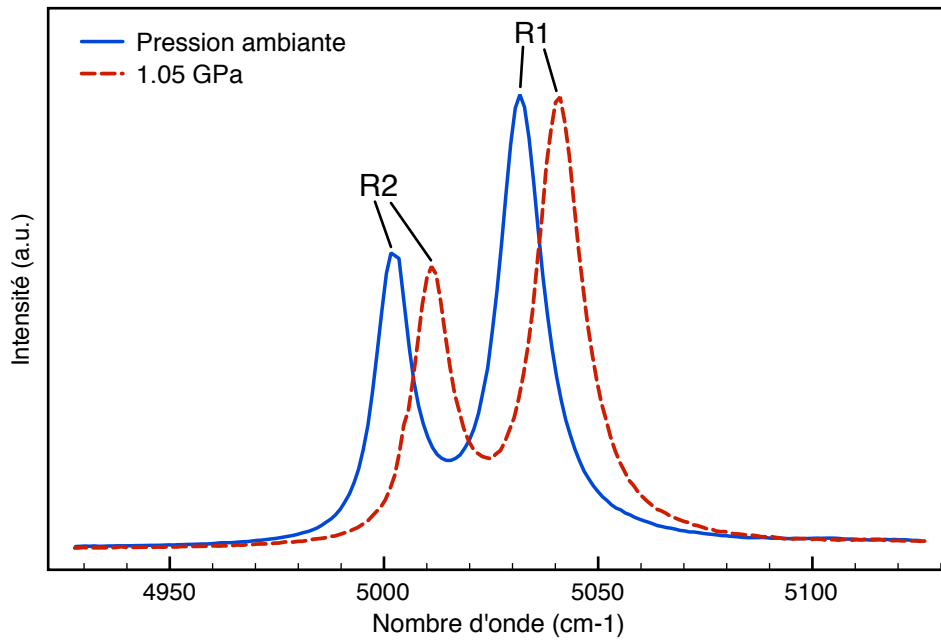


Figure 2.7: Spectre du doublet de fluorescence du rubis à température ambiante et à deux pressions différentes. Les pics de fluorescence R1 et R2 du rubis sont identifiés.

une formule plus pratique prenant en compte la mesure du nombre d'ondes :

$$P_{(GPa)} = 380.8 \cdot \left[ \left( \frac{\omega_0 - \nu_0}{\omega_0 - \nu} \right)^5 - 1 \right] \quad (2.2)$$

avec  $\omega_0$  le nombre d'ondes de la source laser incidente ( $19435.137 \text{ cm}^{-1}$  pour un laser  $\text{Ar}^+$  à  $514.5 \text{ nm}$ ),  $\nu_0$  le nombre d'ondes de la raie R1 mesuré par le spectromètre Raman à pression et température ambiante et  $\nu$  le nombre d'ondes de la raie R1 à haute pression.

### Effet de la température sur la fluorescence du rubis

Comme le montre la figure 2.8, la position et la forme des raies R1 et R2 du rubis dépendent grandement de la température. La fréquence et l'élargissement des bandes augmentent avec la température, et l'intensité diminue significativement. La mesure de pression grâce à la méthode rubis est généralement limitée à des températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$  au-delà desquelles l'incertitude de position des pics et de la mesure de la température sont trop importantes (une incertitude de  $5 \text{ K}$  par exemple induit une incertitude de  $0.3 \text{ GPa}$ ).

Le déplacement en pression et en température peut être découplé en dessous de  $20 \text{ GPa}$  (Yamaoka and Shimomura, 1980; Ragan et al., 1992; Datchi et al., 2007) et la fonction permettant le calcul de la pression peut alors s'écrire :

$$P_{(GPa)} = 380.8 \cdot \left[ \left( \frac{\omega_0 - \nu_{(P_0, T)}}{\omega_0 - \nu_{(P, T)}} \right)^5 - 1 \right] \quad (2.3)$$



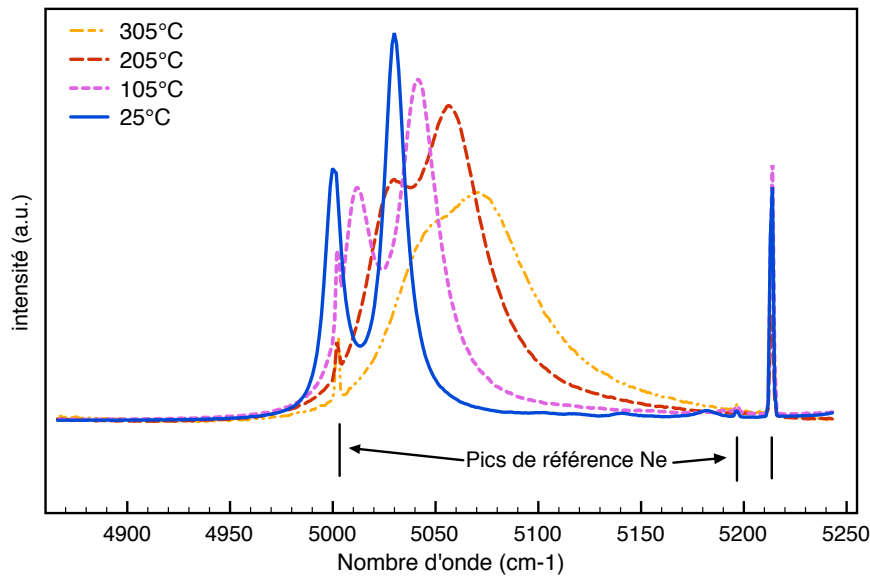


Figure 2.8: Profils de fluorescence du rubis à pression ambiante et à différentes températures. L'intensité a été multipliée à haute température pour faciliter la lecture. La position des pics du néon utilisés comme référence est indiquée par les traits noirs verticaux.

avec  $\nu_{(P_0,T)}$  le nombre d'onde de la raie R1 à pression ambiante et à la température de la mesure et  $\nu_{(P,T)}$  le nombre d'onde de la raie R1 à la pression et la température de la mesure. Afin de faire une mesure précise de la pression, il est donc nécessaire de connaître précisément l'évolution de la valeur de  $\nu_{(P_0,T)}$  avec la température.

De nombreuses calibrations de l'effet de la température existent dans la littérature (Barnett, 1973; Yamaoka and Shimomura, 1980; Yen and Nicol, 1992; Ragan et al., 1992; Datchi et al., 2007). Il existe une variation significative dans les paramètres et les fonctions utilisés qui semble essentiellement due aux différences de concentration en chrome et à la méthode de synthèse des sphères de rubis (Datchi, 1999). De plus, dans la gamme de pressions d'intérêt pour cette étude, relativement basse ( $<10$  GPa), l'erreur des calibrants de pression est très importante relativement aux pressions mesurées. Il nous a donc semblé important de réaliser une calibration du lot de rubis utilisé lors de ce travail de thèse possédant un dopage à 3600 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$  et recuit pour limiter les contraintes internes (Chervin et al., 2001).

### Mesure de l'influence de la température

La calibration de l'influence de la température sur le décalage de la raie R1 du rubis a été réalisée à l'aide d'une plaque Linkam<sup>®</sup> THMS600 à pression ambiante. Les spectres ont ensuite été acquis avec le spectromètre Raman con-focale Labram HR800 décrit dans la section 2.2.2. Cinq sphères de rubis de 10 à 20  $\mu\text{m}$  placées sur la plaque Linkam<sup>®</sup> ont ensuite été portées à des températures de 20°C à 305°C. Afin de représenter le doublet R1-R2 de fluorescence, une fonction de type Pearson IV a été utilisée pour ajuster les raies de fluorescence, car elle permet d'obtenir très peu de résiduel. Nous avons aussi imposé une dif-

férence de  $30 \text{ cm}^{-1}$  entre les pics R1 et R2 (condition hydrostatique) et également le partage des paramètres de forme du profil entre les deux pics. Les spectres obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Peakfit<sup>®</sup>. Les résultats des mesures, reportés dans la figure 2.9, sont reproduits à l'aide d'une fonction polynomiale du second ordre :

$$\nu_{(P_0, T)} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (2.4)$$

avec  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  les paramètres et leurs écarts type reportés dans la figure 2.9, avec  $T$  la température en Celsius. L'utilisation d'une fonction polynomiale permet de mieux reproduire les mesures qu'une fonction linéaire pour ce lot de rubis. A noter la valeur de  $a_0$  donnée ici correspond à la différence entre le nombre d'onde du pic de fluorescence R1 et du nombre d'onde du laser ( $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ ,  $\nu_0 = 194363.46 \text{ cm}^{-1}$ ), la valeur absolue étant :  $a_0 \text{ abs} = \nu_0 - a_0 = 14407.1 \text{ cm}^{-1}$ . C'est cette loi qui a été utilisée pour tous les calculs de pression de cette thèse. De manière générale, il paraît essentiel de calibrer la dépendance en température d'un lot donné de rubis, tant les valeurs de la littérature semblent spécifiques à un lot particulier. L'utilisation de cette calibration a permis de reproduire de manière quasi-parfaite les courbes fusion de la glace VI et VII pour  $\text{H}_2\text{O}$  pur présentées dans le chapitre 3 de cette thèse.

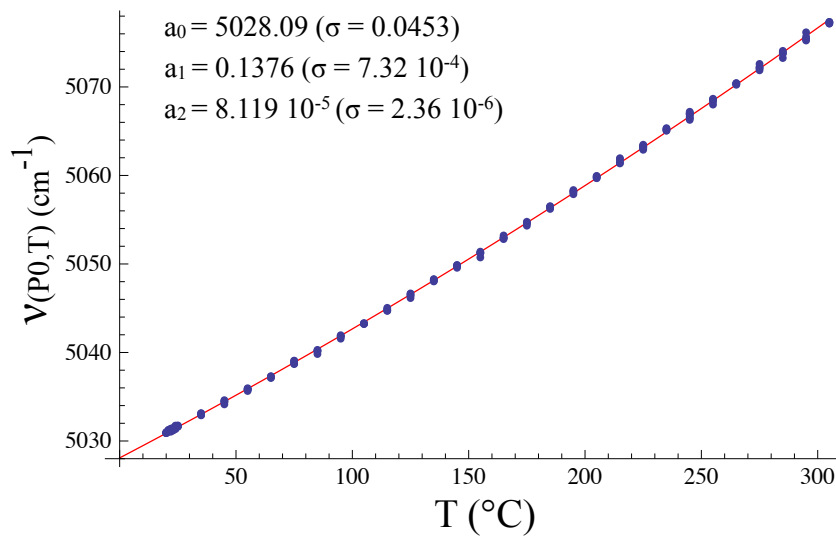


Figure 2.9: Evolution de la position de la raie de fluorescence R1 du rubis en fonction de la température à 1 bar ( $\nu_{(P_0, T)}$ ). La fonction polynomiale de second ordre est tracée en rouge.

Les incertitudes sont ensuite obtenues par la méthode de propagation des incertitudes pour une fonction à plusieurs variables  $f(x,y,...)$ :

$$\delta_{f(x,y,...)} = \sqrt{\left|\frac{\partial f}{\partial x}\right|^2 \cdot \delta_x^2 + \left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|^2 \cdot \delta_y^2 + \dots} \quad (2.5)$$

Avec  $\delta_x$  l'incertitude associée à chaque variable. En pression, l'incertitude résultante en prenant en compte les incertitudes de mesures, est en moyenne estimée aux environs de 0.04GPa.

### 2.3.3 Estimation du taux de fusion

Lors des expériences réalisées à l'ESRF et au LGL, des microphotographies ont été réalisées afin de déterminer le taux de fusion approximatif pendant les expériences. Le taux de fusion  $L$  est défini comme :

$$L = \frac{V_L}{V_{tot}} = \frac{V_C - V_{tot}}{V_{tot}} \quad (2.6)$$

avec  $V_L$  le volume du liquide au sein du volume expérimental,  $V_C$  le volume du cristal et  $V_{tot}$ , le volume expérimental total. Il existe de grandes incertitudes sur la valeur exacte de  $V_{tot}$  puisque l'épaisseur exacte du joint est susceptible de varier au cours de la compression. Dans certains cas, le cristal touche les deux culasses des deux enclumes, le taux de fusion peut être alors déterminé par simple mesure des surfaces  $S_C$  et  $S_{tot}$  :

$$L = \frac{V_C - V_{tot}}{V_{tot}} = \frac{S_C \cdot h - S_{tot} \cdot h}{S_{tot} \cdot h} = \frac{S_C - S_{tot}}{S_{tot}} \quad (2.7)$$

Dans le cas où le cristal présente des facettes (Figure 2.10), il est nécessaire d'effectuer des corrections géométriques afin d'affiner l'estimation du volume  $V_C$ . En faisant l'approximation que le cristal est en contact avec les deux diamants de la CED, il est possible de corriger l'estimation du taux de fusion. Ceci est fait en mesurant la surface en passant au milieu des facettes, et en utilisant ainsi les volumes équivalents (figure 2.10).

Lorsque le cristal n'est pas en contact avec les deux culasses des enclumes de la CED, il est soit possible d'approcher le volume de cristal à l'aide d'une forme géométrique de type sphère ou ellipse de révolution, soit, lorsque les formes sont trop complexes, de ne donner qu'une estimation du  $L$  minimum en utilisant la méthode des aires.

Cette méthode reposant sur beaucoup d'hypothèses géométriques difficilement vérifiables, nous avons estimé que son erreur sur le taux de fusion ne peut être meilleur que  $\pm 10\%$  en fonction de la forme des cristaux et de la méthode d'estimation utilisée. La détermination des aires a été faite sous le logiciel ImageJ<sup>1</sup> et l'assemblage des mosaïques a été réalisé sous Photoshop<sup>®</sup>.

<sup>1</sup><http://rsb.info.nih.gov/ij/>

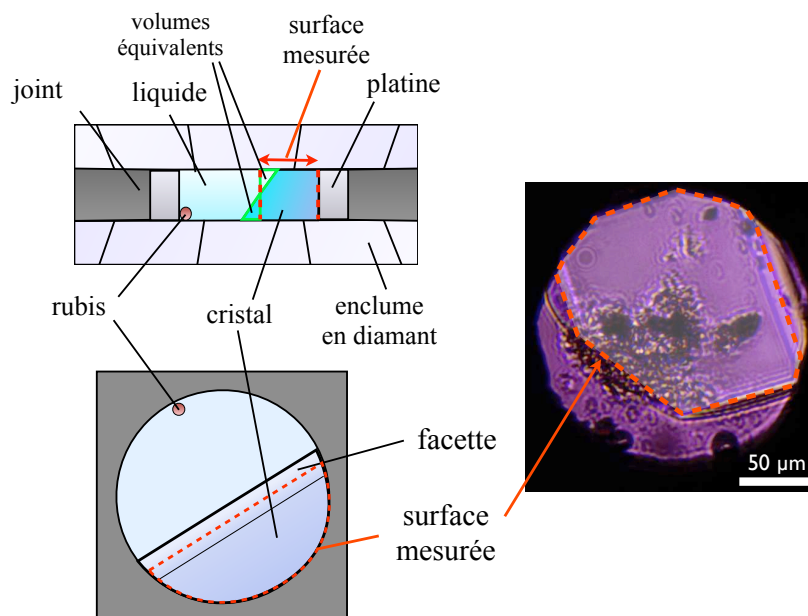


Figure 2.10: En haut à gauche : vue transversale décrivant la méthode de mesure du taux de fusion lorsque le cristal touche les culasses des enclumes en diamant. En bas à gauche et à droite, schéma et microphotographie en transmission avec l'air mesurée.

## 2.4 Méthodes analytiques utilisant le rayonnement X source synchrotron

La diffraction des rayons X (X-ray diffraction - XRD) et la fluorescence X (X-ray fluorescence - XRF) sont deux techniques complémentaires à la spectroscopie Raman pour l'analyse de la matière condensée. La XRD permet de caractériser la structure de l'échantillon étudié. La XRF permet une mesure quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Ces deux techniques reposent sur l'interaction rayonnement-matière et sont largement utilisées dans de nombreux domaines scientifiques (physique, chimie, biologie, archéométrie, etc.) pour leur très haute sensibilité.

Le rayonnement X interagit de trois façons différentes avec la matière. Il peut être soit diffusé de manière élastique (cohérente ou Rayleigh), soit diffusé de manière inélastique (incohérente ou Compton), soit absorbé (photoionisation). La diffusion cohérente est à la base de la théorie de la diffraction. La photoionisation est le phénomène qui donne naissance à la fluorescence X.

Dans le cas d'expériences CED, les échantillons sont de taille très réduite, Il est donc nécessaire d'utiliser le rayonnement synchrotron qui permet d'avoir des intensités  $10^8$  à  $10^{12}$  fois plus intense que celles de sources classique de laboratoire, avec une très faible divergence. De plus, les sources synchrotron permettent d'obtenir de très grandes gammes d'énergies, allant des ultra-violets au rayonnement X dur à plusieurs centaines de keV. Je vais présenter, dans un premier temps, la source synchrotron que nous avons utilisée et ensuite, détailler la théorie et la mise en pratique des analyses XRD et XRF réalisées sur la ligne de haute pression ID-27 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

### 2.4.1 Source de lumière synchrotron : European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Les expériences sur les équations d'état et le fractionnement chimique du sel entre le fluide et les glaces VI et VII ont été réalisées à l'ESRF qui est un synchrotron de troisième génération, localisé au niveau du polygone scientifique de Grenoble.

#### Principe

Les photons X sont générés lorsque la trajectoire d'une particule chargée qui se déplace est courbée sous l'effet d'un champ magnétique. Cet effet initialement découvert comme un rayonnement parasite sur les collisionneurs de particules est depuis utilisé pour produire des rayons X. Une source synchrotron comprend un grand anneau de stockage dans lequel circulent des électrons (844 m de circonférence pour l'ESRF) et est spécialement dédié à la production de rayons X. A l'ESRF, les électrons sont tout d'abord accélérés à l'aide d'un accélérateur linéaire (LINAC), puis accélérés à nouveau dans un accélérateur circulaire - le « booster », jusqu'à 6 GeV, avant d'être distribués dans l'anneau de stockage (Figure 2.11).

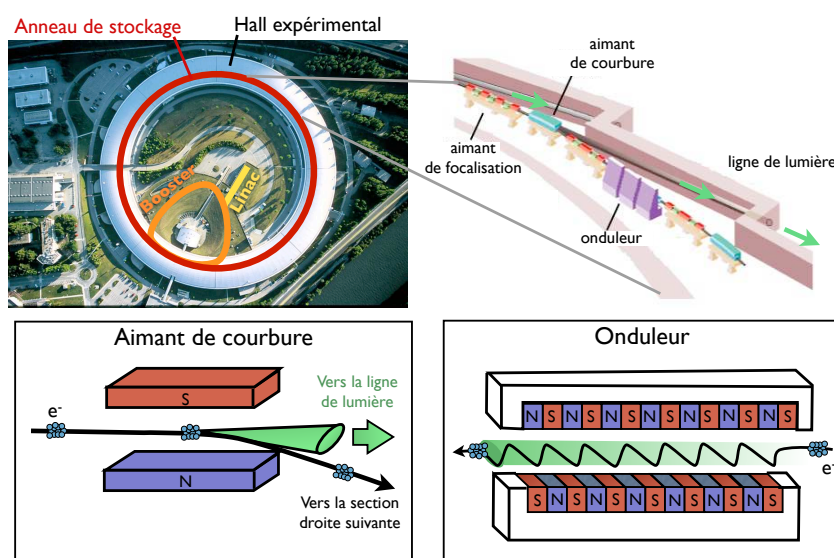


Figure 2.11: Schéma synthétique du fonctionnement de l'ESRF. Le rayonnement synchrotron représenté en vert est créé au niveau des aimants de courbure, ou au niveau des onduleurs (dispositif d'insertion multipôle). Modifié d'après <http://www.esrf.eu/>.

L'anneau de stockage comporte 32 sections droites reliées entre elles par des aimants de courbure (Bending Magnet) qui correspondent aux points sources, à partir desquels est produit le rayonnement synchrotron (ligne BM). Sous l'effet du champ magnétique, les électrons subissent une accélération orthogonale à leur vitesse et ainsi émettent un rayonnement électromagnétique tangentiellement à leur trajectoire (Figure 2.11).

L'ESRF étant un synchrotron de troisième génération, il y a sur les sections droites des éléments

d'insertions (Insertion Device) ou onduleurs qui, grâce à des aimants permanents en opposition, permettent l'émission d'un rayonnement synchrotron beaucoup moins divergent et généralement quatre fois plus brillant que le rayonnement synchrotron créé par les aimants de courbure. Ceci rend les lignes à éléments d'insertion (ligne ID) particulièrement adaptées aux expériences de haute pression. La très grande intensité et la faible divergence sont des atouts majeurs de ce type de sources, dans le cas d'expériences en CED où la capacité de focaliser le faisceau sur quelques  $\mu m^2$  permet l'analyse ponctuelle en diffraction et en fluorescence X au sein du volume expérimental.

Durant ce travail de thèse, la campagne d'expérience de diffraction et de fluorescence X a été réalisée sur la ligne de haute pression ID-27 ainsi que sur la ligne ID-09, qui ne sera pas présentée en détail ici.

### Expérience réalisée sur la ligne de haute pression ID-27

La ligne ID-27 est dédiée aux expériences en conditions extrêmes. Elle est composée de 4 cabanes : une cabane optique, deux cabanes expérimentales et une cabane de contrôle, depuis laquelle sont contrôlées les opérations. La cabane expérimentale en aval est dédiée aux expériences de ultra haute pression et au chauffage laser, tandis que la cabane en amont est destinée aux expériences en CED ou en presse gros volume type Paris-Edinburgh. Cependant, ne seront détaillés ici que les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'expérience réalisée dans la cabane en amont, en novembre 2012.

La sélection de l'énergie incidente s'effectue au niveau de la cabane optique sur le plan (111) du cristal de Silicium ( $d_{(111)}=3.1355 \text{ \AA}$ ) du monochromateur, selon la loi de Bragg. La géométrie du monochromateur sur ID-27 est adaptée à la sélection d'une large gamme d'énergies de 6 à 90 keV (Mezouar et al., 2005). Nous avons travaillé à l'énergie  $E_0=37.4 \text{ keV}$ , au seuil d'absorption K du baryum, afin de détecter le signal de fluorescence des raies  $K_{\alpha_1}$  de l'iode à 28.6 keV et du rubidium 13,4 keV qui ont été utilisés comme solutés lors de nos expériences.

Comme schématisé sur la Figure 2.12, le faisceau monochromatique ainsi obtenu est ensuite focalisé à l'aide de deux miroirs multicouches disposés en géométrie Kirkpatrick-Baez (Hignette et al., 2003). L'ajout de fentes en carbure de tungstène et d'un « pinhole » en supplément a permis de travailler avec une taille de faisceau de  $5 \times 3 \mu m^2$  au niveau du centre de la CED. L'étude des relations entre les différentes phases aux conditions du liquidus a été permise grâce à cette excellente résolution spatiale qui permet la cartographie XRF et l'analyse ponctuelle en XRD. Afin de contraindre l'intensité du flux incident en vue de la quantification des concentrations élémentaires en fluorescence, une chambre d'ionisation a été placée entre les fentes et le pinhole.

L'acquisition des pics de diffraction est faite par un détecteur MARCCD165 (MarResearch<sup>®</sup>) placé à environ 27 cm en aval de la CED. Les spectres de fluorescence sont, quant à eux, recueillis à l'aide d'un détecteur silicium Vortex en dispersion d'énergie (SII NanoTechnology USA Inc.<sup>®</sup>) placé à  $37.5^\circ$  de l'axe incident, et est équipé d'un polycapillaire (XOS<sup>®</sup>) destiné à collimater le signal provenant de la chambre

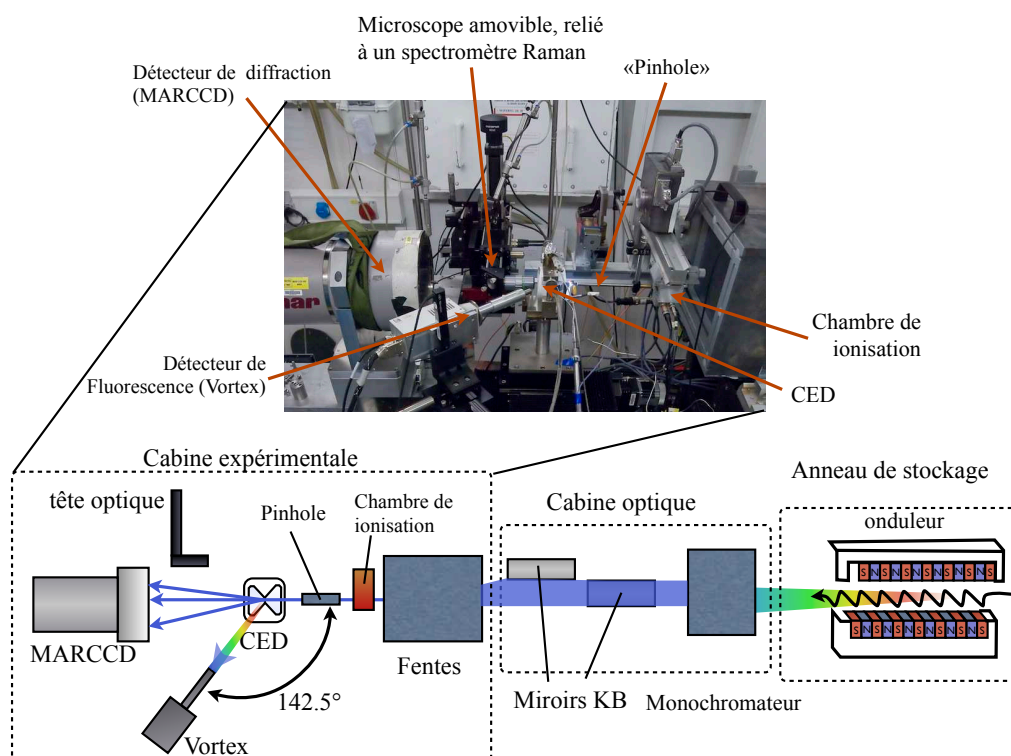


Figure 2.12: Trajet de la lumière synchrotron et dispositif expérimental pour la mesure de diffraction et de fluorescence et sur la ligne ID-27 à l'ESRF.

de compression. Une tête optique amovible reliée à un spectromètre Raman, couplée à une caméra permet à la fois d'avoir un contrôle optique de la relation entre les différentes phases de l'échantillon, de réaliser des microphotographies en transmission de la chambre de compression et de mesurer la pression grâce à la fluorescence du Rubis.

Deux solutions aqueuses de concentration de 0.5 et 1 mol.kg<sup>-1</sup> de iodure de rubidium ont été préparées en dissolvant du RbI (99.9% ultra pure Rubidium iodid, Aldrich<sup>TM</sup>) dans de l'eau ultra-pure (Milli-Q<sup>TM</sup>). Le sel de RbI est préalablement séché dans une étuve à 400 K pendant 12 h avant la dissolution.

Le chargement des CED est effectué à partir de solution réfrigérée et les cellules sont fermées le plus rapidement possible afin d'éviter les variations de concentration par évaporation. On commence par sélectionner un monocristal de glace le plus petit possible afin de se placer aux conditions proches du liquidus. Une fois la pression et la température stables, on effectue une mesure de diffraction au sein du cristal et une cartographie de fluorescence X de la chambre de compression est acquise. La pression est déterminée par la mesure de la fréquence de la raie de Fluorescence R1 de sphères de rubis introduites au préalable dans la chambre de compression.

### 2.4.2 Diffraction des rayons X

Lorsque la matière est exposée à un rayonnement monochromatique de photons X, elle va émettre entre autres des rayons X par diffusion. Dans le cas élastique (diffusion de Rayleigh), le rayonnement diffusé a la même longueur d'onde que la radiation incidente. Dans le cas où la matière est un solide cristallin, des interférences constructives ou destructives peuvent avoir lieu. Comme représenté dans la Figure 2.13, pour un cristal formé de plans réticulaires parallèles et de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , la distance supplémentaire parcourue par le rayon passant par A' sera de  $BA' + A'C = 2d_{hkl} \sin \theta$  (en rouge sur la Figure 2.13).

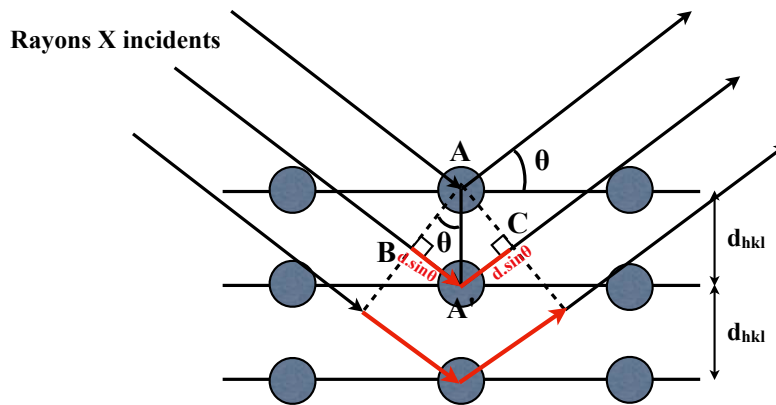


Figure 2.13: Principe de la diffraction des rayons X.

Pour la réflexion sur ce plan  $d_{hkl}$ , si la distance supplémentaire parcourue est un multiple entier de la longueur d'onde, alors l'interférence est constructive. L'existence d'une réflexion pour un certain angle incident sur un plan cristallin obéit donc à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.8)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde,  $n$  l'ordre de diffraction sous la forme d'un nombre entier, et  $\theta$  l'angle de Bragg défini sur la figure 2.13. Cette loi permet ainsi de déterminer la distance caractéristique entre les plans réticulaires, en fonction de l'angle de diffraction et ainsi, de déterminer les paramètres de maille et la symétrie de la maille cristalline considérée.

Dans le cas d'un échantillon sous la forme de poudre, où les plans de même indice de Miller ont une orientation aléatoire dans l'échantillon, le cliché de diffraction sera composé d'anneaux concentriques appelés "anneaux de Debye", comme représenté sur la figure 2.10. Lorsque l'échantillon est un monocristal, le cliché de diffraction sera composé de pics de Bragg (Figure 2.14).

Les images 2D de diffraction ainsi obtenus sont ensuite traités à l'aide du logiciel Fit2D (Hammersley, 1998). Il permet d'intégrer radialement les clichés afin d'obtenir des diffractogrammes (figure 2.14). Dans le cas d'un cliché de monocristal, le nombre de réflexions est limité. Il est donc important de ne pas intégrer



le fond du cliché afin de diminuer le rapport signal/bruit.

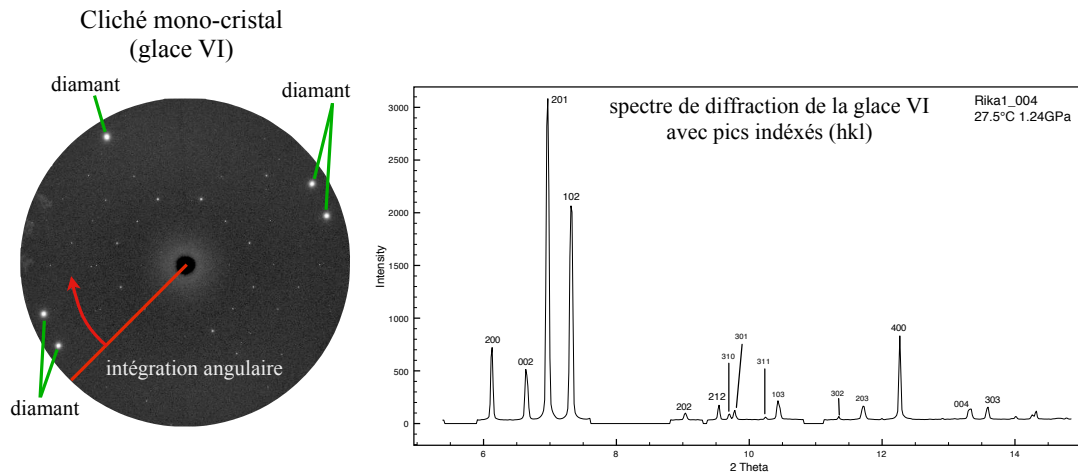


Figure 2.14: cliché de poudre et de monocristal obtenus durant cette thèse. Le diffractogramme de la glace VI comporte également des pics très intenses en bordure du cliché qui correspondent à la réflexion (111) du diamant des enclumes. Le spectre de diffraction de la glace VI à 27.5°C et 1.24 GPa est indexé avec l'indice de Miller correspondant à chacune des réflexions.

Les diffractogrammes de la glace VI et VII ont ensuite été affinés avec le logiciel General Structure Analysis System (GSAS) permettant d'affiner des modèles structuraux à des données XRF et de diffraction des neutrons (Larson and Von Dreele, 2004). Afin d'obtenir les volumes des phases, j'ai utilisé un ajustement de type Le Bail (Le Bail et al., 1988) qui permet de minimiser l'écart entre la valeur du centre des pics observés et des pics théoriques. Cette méthode est efficace pour la détermination des paramètres de maille, cependant elle ne prend pas en compte les variations de l'intensité des pics. Ce traitement commence par la soustraction de la ligne de base par définition d'une fonction de Chebyshev à l'aide de points d'ancrage. Après avoir défini la structure des différentes phases *a priori* présentes au sein de l'échantillon, la position et le profil des pics (fonction Voigt) sont ajustés pour minimiser les différences (figure 2.15). L'incertitude obtenue sur les volumes est typiquement de l'ordre de  $10^{-2} \text{ \AA}^3$ .

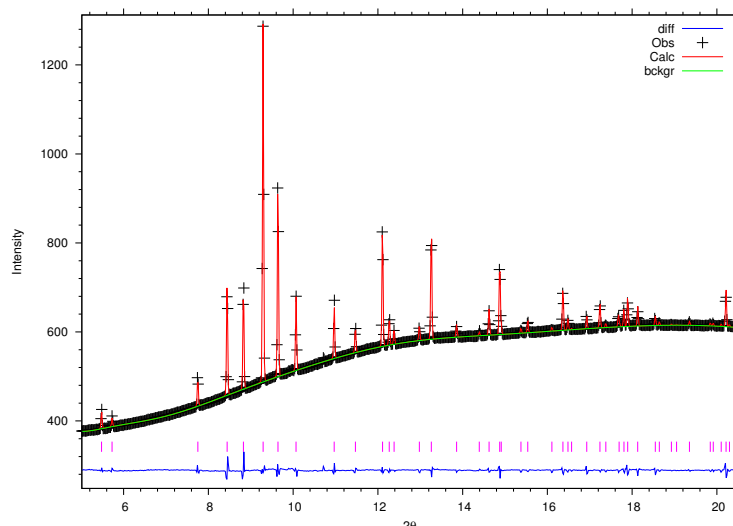


Figure 2.15: Ajustement des paramètres de maille de la glace VI par méthode Le Bail à 67°C et 1.92 GPa, illustrant la soustraction de la ligne de base (courbe verte) et le résiduel de l'ajustement (courbe bleu). La position des pics de diffraction modélisés est indiquée par les barres verticale roses.

### 2.4.3 Fluorescence X

La fluorescence X en CED a déjà été utilisée dans de nombreux travaux précédents au LGL, notamment pour mesurer la concentration en éléments traces (Sanchez-Valle et al., 2003; Petitgirard, 2009). Les éléments à mesurer durant nos expériences sont ici à des concentrations qui en font des éléments majeurs, ce qui permet de s'affranchir de certaines contraintes expérimentales.

#### Principe

La fluorescence X est un phénomène résultant de la photoionisation. Un photon X interagissant avec les couches électroniques les plus internes d'un atome de l'échantillon va conduire à l'éjection d'un électron. Pour cela, l'énergie de la radiation incidente doit être supérieure ou égale à l'énergie du seuil d'absorption de la couche électronique considérée. Il en découle des phénomènes de réarrangement électronique qui dans le cas de la fluorescence X se manifestent par l'émission d'un photon X lors du remplissage de la lacune d'électron de cœur de l'ion par un électron d'une couche externe (Figure 2.16). Si la lacune est présente sur la couche K et que l'électron qui la comble vient de la couche L, la raie sera notée  $K\alpha$ . Si l'électron provient de la couche M, alors la raie sera notée  $K\beta$ . De même, si la lacune est sur la couche L, la raie émise sera notée  $L\alpha$  ou autre, en fonction de l'orbitale d'origine de l'électron. L'énergie d'un pic de fluorescence X est donc fonction de l'espèce atomique et permet donc l'identification élémentaire au sein de l'échantillon. Compte tenu de la structure fine de l'atome, les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  sont des doublets (Figure 2.16). Lorsque la différence d'énergie entre les deux composantes du doublet est inférieure à la résolution instrumentale, on parle de raie unique, comme dans le cas du rubidium. Pour l'iode, la différence d'énergie

est visible, il convient donc de prendre en compte les deux raies.

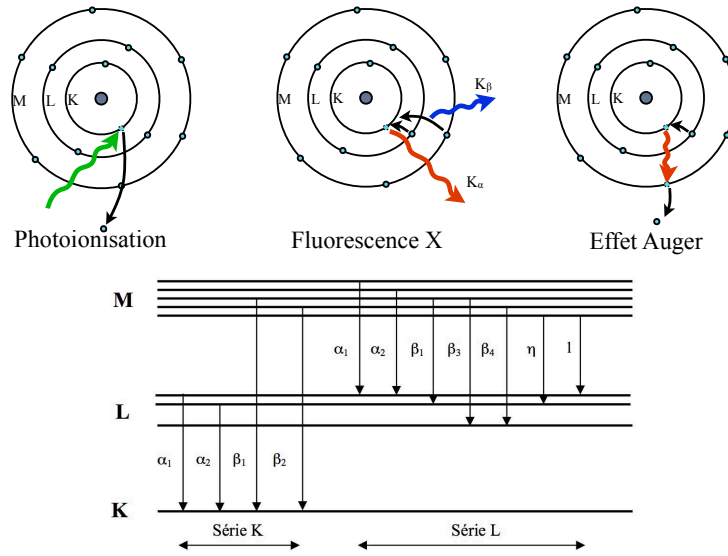


Figure 2.16: Résumé du principe de l'émission de rayonnement de fluorescence X et de l'effet Auger.

Le photon X émis peut ensuite s'échapper vers le continuum comme un photon de fluorescence X, soit il peut éjecter un nouvel électron en périphérie - c'est l'effet Auger (Figure 2.16). Cet effet est important pour les atomes de bas numéro atomique et rentre en compétition avec l'émission de photons de fluorescence (Figure 2.17).

### Intensité du signal de fluorescence

Pour une raie quelconque (ici  $K_\alpha$ ), l'intensité d'un pic de fluorescence pour un élément  $Z_i$  dépend de la section efficace de fluorescence  $\sigma_F(Z_i, K_\alpha)$  (ou probabilité d'émission d'une raie  $K_\alpha$ ). Cette grandeur est définie par :

$$\sigma_F(Z_i, K_\alpha) = \sigma_{pK}(Z_i, E_0) \cdot \omega_K \cdot \nu_{K_\alpha/K_\beta} \quad (2.9)$$

avec  $\sigma_{pK}(Z_i, E_0)$  la section efficace de photoionisation du niveau K pour une énergie incidente  $E_0$ ,  $\omega_K$ , le rendement de fluorescence de l'élément (qui peut être calculé soit théoriquement -Figure 2.17-) et  $\nu_{K_\alpha/K_\beta}$  le rapport de branchement quantifiant la probabilité d'émission d'une raie  $K_\alpha$  plutôt qu'une raie  $K_\beta$ . Les valeurs de ces différents paramètres sont disponibles dans la base de données xraylib (Brunetti et al., 2004; Schoonjans et al., 2011), elle-même basée sur les travaux de Krause and Oliver (1979) et de Hubbell et al. (1998). La section efficace de photo-ionisation d'un élément  $Z_i$  étant liée à la section efficace d'absorption, la probabilité d'émission d'une raie pour un élément est donc fonction de la concentration de cet élément.

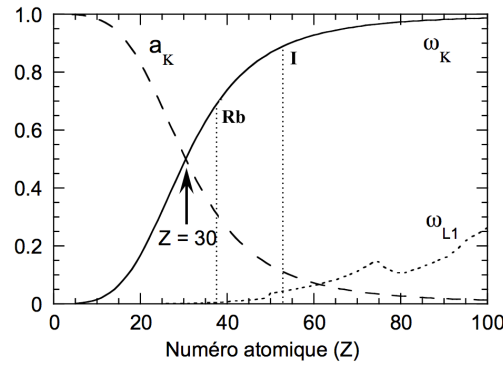


Figure 2.17: Rendement des événements de fluorescence des raies K et L1 ( $\omega_K$  et  $\omega_{L1}$ ) et des effets photoélectriques ( $a_K$ ) en fonction du numéro atomique  $Z$ . On constate que les événements de fluorescence des raies K ont un rendement, et donc une intensité, toujours beaucoup plus élevé que les raies L. D'après Krause and Oliver (1979)

### Contraintes expérimentales

Les intensités sont très sensibles au parcours entre l'échantillon et le détecteur. En CED, les diamants absorbent une grande partie du rayonnement X en dessous de 8 keV, ce qui correspond à l'énergie d'émission des raies  $K_\alpha$  du nickel ( $Z=28$ ). Les éléments en dessous de ce numéro atomique verront donc une partie significative de leurs photons de fluorescence être absorbés en CED et seront donc difficilement détectables. Dans le cas du rubidium ( $Z=37$ ) et de l'iode ( $Z=53$ ), choisis dans nos expériences pour étudier le fractionnement des sels, les énergies d'émission des raies  $K_{\alpha 1}$  à 13,4 keV et 28.6 keV, respectivement, sont suffisamment importantes pour ne pas être significativement absorbées par les enclumes en diamants. De plus, les rendements de fluorescence de ces deux éléments ( $Z_{Rb}=37$  et  $Z_I=53$ ) sont suffisamment élevés par rapport à celui de l'effet Auger pour assurer un signal détectable avec mon dispositif expérimental.

La diffusion incohérente Compton est aussi un effet important à prendre en compte pour la détection de pic de fluorescence. L'émission Compton provient de l'interaction inélastique entre le rayonnement incident et les électrons faiblement liés à la périphérie de l'atome. Le rayonnement diffusé possède une énergie plus faible que l'énergie incidente (figure 2.18). La diffusion Compton du diamant est intense, et l'est d'autant plus que l'angle d'acquisition par rapport au rayonnement incident est différent de  $90^\circ$  ( $142.5^\circ$  pour notre expérience). La figure 2.18 permet de constater que le signal de l'iode à 28.6 keV n'est pas occulté par le signal de diffusion inélastique Compton.

La détermination de la composition absolue au sein de l'échantillon est complexe car elle nécessite de pouvoir déterminer les effets de la géométrie expérimentale, des différents atténuateurs entre la source et le détecteur, de connaître précisément le flux de photon incident, etc. Placer une référence interne de concentration connue permet de s'affranchir de ces contraintes (Sanchez-Valle et al., 2003). La détermination des coefficients de partage repose sur la mesure du rapport des concentrations entre le solide et le liquide, ce qui est équivalent au rapport des intensités normalisées de fluorescence. Il n'est donc pas nécessaire de

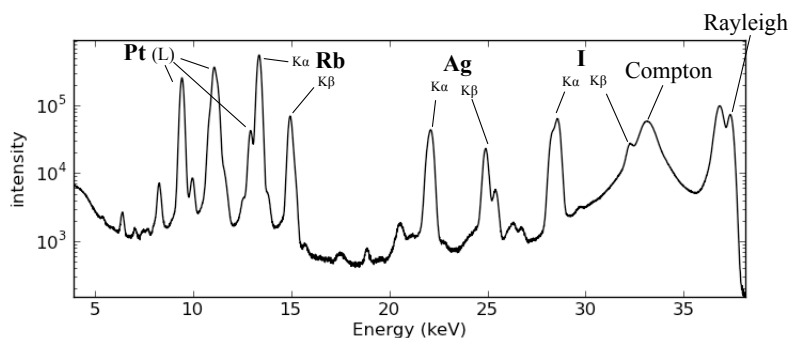


Figure 2.18: Spectre de fluorescence du fluide dans la chambre de compression pour 1 mol.kg<sup>-1</sup> de RbI dissout, obtenu lors de l'expérience à l'ESRF. Les pics de fluorescence des principaux éléments, ainsi que les pics de diffusion Rayleigh à 37.4 keV et de diffusion Compton sont indiqués.

placer un élément standard fortement incompatible de concentration connue (Sanchez-Valle et al., 2003). De plus, la concentration en RbI initiale dans le fluide est connue et permet donc à partir d'un bilan de masse d'obtenir une valeur approchée des concentrations dans chaque phase.

### Cartographie chimique par spectroscopie de fluorescence X

Au cours des expériences menées à l'ESRF en novembre 2012, une série de micro-cartographies de fluorescence a été réalisées. Pour cela, une grille d'acquisition de taille de maillage supérieure ou égale à la taille du faisceau au point focal ( $5 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) et adaptée au diamètre de la chambre expérimentale entre 200 à 160  $\mu\text{m}$ . Le temps d'exposition est de 5 secondes par point. Une grille de 31x31 permet un compromis entre une bonne résolution et un temps d'acquisition total raisonnable d'environ 1h20 par carte.

Les cartographies spectrales sont ensuite traitées avec le logiciel PyMCA (Solé et al., 2007). Ce logiciel permet d'obtenir les intensités des pics pour chaque élément en modélisant le signal obtenu à partir de la géométrie de l'expérience et de la nature des différents atténuateurs (air, diamant, etc...). PyMCA permet également la cartographie à partir de l'intensité des pics de fluorescence d'un élément (Figure 2.19).

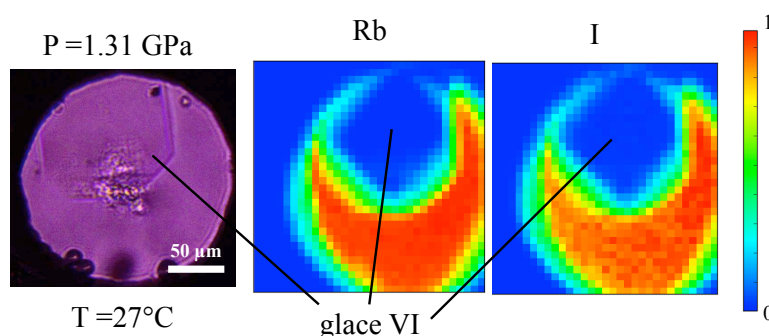


Figure 2.19: Microphotographie (à gauche) et cartes représentant l'intensité normalisée des pics du rubidium et de l'iode. Ces cartographies permettent d'observer la répartition des différents éléments entre les différentes phases au sein du volume expérimental.

## 2.5 Méthodes numériques

Dans cette section, je décris les méthodes numériques utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques de la glace X. Un des régimes fondamentaux de déformation plastique est la déformation par propagation des dislocation. Je présente donc dans un premier temps, le modèle de Peierls Nabarro permettant de déterminer la structure de coeur d'une dislocation. Je décris ensuite les calculs *ab-initio* préliminaires ayant permis de déterminer les constantes élastiques et les énergies de fautes d'empilement généralisées.

### 2.5.1 Modélisation des dislocations : modèle de Peierls Nabarro.

#### Les dislocations

La déformation plastique des matériaux cristallins est contrôlée par le transport de divers défauts comme les défauts ponctuels ou linéaires au sein de la structure cristallographique et la diffusion des joints de grain. La contrainte appliquée aux matériaux est le moteur de la plasticité et dans de nombreux cas, la déformation est assurée par la propagation des défauts linéaires appelés dislocations (Karato, 2008). On distingue deux types de structure de dislocation illustrés dans la figure 2.20.

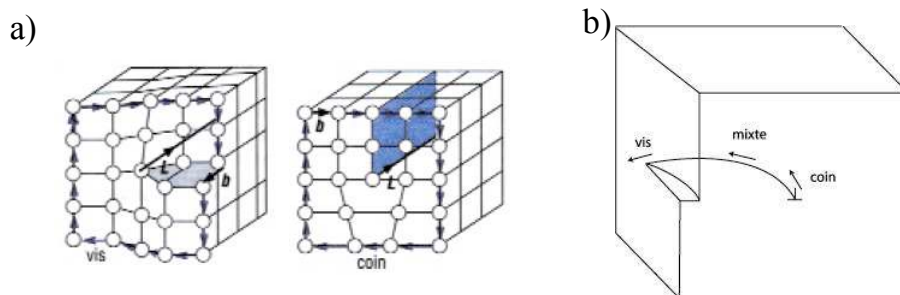


Figure 2.20: a) Mécanisme de dislocations. Dans le cas d'une dislocation vis, le vecteur de Burgers  $\vec{b}$ , correspondant à une translation de réseau, est colinéaire avec la ligne de dislocation  $\vec{L}$ . Dans le cas d'une dislocation coin, le vecteur de Burgers  $\vec{b}$  est perpendiculaire à la ligne de dislocation  $\vec{L}$ . b) Généralement les dislocations ont un caractère mixte. La mobilité générale de la dislocation est alors contrôlée par le mécanisme de dislocation le plus lent (vis ou coin).

Les champs de déformation et de contrainte associés aux dislocations sont parfaitement décrits par la théorie élastique. Néanmoins les propriétés de coeur du défaut (arrangement des atomes au voisinage de la ligne de dislocation) ne peuvent pas être décrites par l'élasticité. Or, c'est la structure à l'échelle atomique du coeur d'une dislocation qui contrôle sa mobilité, permettant de prédire les propriétés de déformation plastique des minéraux (Cai et al., 2004; Walker et al., 2010).

L'étude des dislocations au sein d'une structure cristalline est désormais possible en *in situ* grâce aux progrès réalisés en microscopie électronique en transmission de haute résolution, comme pour l'étude de la

dislocation [001](110) de la structure perovskite du  $\text{SrTiO}_3$  (Jia et al., 2005). Dans le cas de phases d'ultra-haute pression instable à pression ambiante, comme la glace X, l'emploi de telles techniques est impossible étant donné les contraintes expérimentales nécessaires à leur synthèse (Goncharov et al., 1996; Loubeyre et al., 1999; Goncharov et al., 2005).

Si l'étude expérimentale des structures du coeur des dislocations reste encore impossible aux conditions régnants dans les intérieurs planétaires, l'approche numérique le permet. Plusieurs approches existent dont les calculs de type cluster utilisant les potentiels empiriques. Ils permettent de manipuler un grand nombre d'atomes mais ne sont pas adaptés aux applications à hautes pressions car rien ne permet de confirmer la validité de ces potentiels dans ces conditions physiques extrêmes (Walker et al., 2010).

### Le modèle de Peierls-Nabarro

Une autre approche de l'étude de la structure du coeur des dislocations consiste à utiliser le modèle de Peierls-Nabarro introduit et raffiné respectivement par Peierls (1940) et Nabarro (1947). Cette approche fait l'hypothèse d'une structure de coeur plane (Schoeck, 2005), et le cristal est séparé en deux moitiés élastiques des deux côtés d'un plan de glissement (figure 2.10). La configuration stable de la structure de coeur d'une dislocation est atteinte lorsque les forces élastiques internes compensent les forces de désaccord inter-atomiques imposées par la périodicité du réseau cristallin, appelée "friction de réseau" ou "potentiels de Peierls" (figure 2.21).

La structure de coeur de la dislocation correspond alors à une distribution de cisaillement  $S(x)$  sur le plan de glissement, où  $x$  est la coordonnée sur la direction de glissement. L'étalement du coeur peut être alors représenté par une distribution de dislocation infinitésimale de densité  $\rho(x) = \frac{dS(x)}{dx}$ , dont la somme est égale à la norme du vecteur de Burgers  $\vec{b}$ .

Trouver la configuration stable de la structure de coeur d'une dislocation revient donc à minimiser l'énergie totale de la dislocation exprimée en chaque point en fonction de la quantité de cisaillement  $S(x)$  :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{désaccord}}(S(x)) - E_{\text{élastique}}(x, S(x)) \quad (2.10)$$

L'expression des énergies  $E_{\text{désaccord}}(S(x))$  et  $E_{\text{élastique}}(x, S(x))$  est relativement complexe dans le cas de la généralisation en trois dimensions et dans le cas élastique anisotrope. Le lecteur intéressé par le détail des développements de l'équation de Peierls Nabarro et de sa généralisation peut se référer à la thèse de Metsue (2010) ainsi qu'à Schoeck (2005), Walker et al. (2010) et Carrez and Cordier (2010). L'expression unidimensionnelle de l'énergie élastique s'écrit :

$$E_{\text{élastique}}(x, S(x)) = -\frac{K}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dS(x)}{dx'} \frac{dS(x)}{dx} \ln |x - x'| dx dx' \quad (2.11)$$

où  $x$  est la position dans le réseau cristallin et  $x'$  est la position de la dislocation.  $K$  est le coefficient

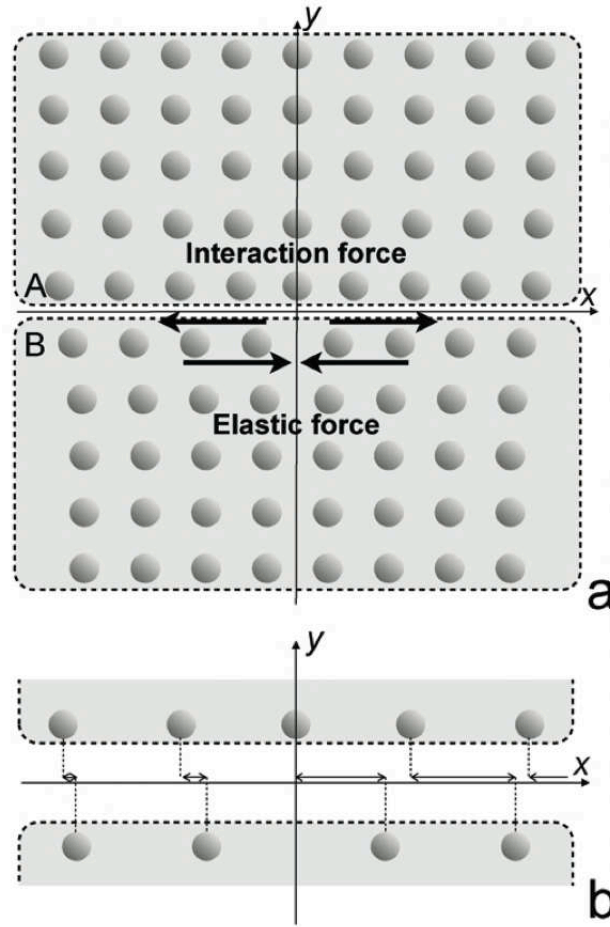


Figure 2.21: Illustration du modèle de Peierls-Nabarro dans le cas d'une dislocation coin. Le cristal est séparé en deux moitiés élastiques. Chaque bloc ressent alors une force élastique interne et une force d'interaction inélastique de défaut avec l'autre bloc représenté par des flèches (a). A l'équilibre, ces deux forces se compensent, il en résulte un décalage des atomes entre les deux blocs, le long du plan, représenté par des petites flèches (b). (Walker et al., 2010).

énergétique de la dislocation. Dans le cas élastique isotrope celui-ci est égal à :

$$K = \mu \left( \cos^2 \theta + \frac{1}{1 - \nu} \sin^2 \theta \right) \quad (2.12)$$

avec  $\theta$ , l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers,  $\mu$  le module de cisaillement et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Ainsi, l'expression de l'énergie élastique est fonction des constantes élastiques du matériau et du type de dislocation. Ces constantes peuvent être calculées dans le cas de la glace X à partir du calcul DFT présenté ci-après et dans le chapitre 5 de ce manuscrit. La glace X ayant une structure cristalline cubique  $P\bar{n}3m$ , les symétries du réseau limitent le calcul des constantes élastiques aux constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .



L'expression de l'énergie de désaccord est la suivante :

$$E_{\text{désaccord}}(S(x)) = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(S(x)) dx \quad (2.13)$$

où  $\gamma(S(x))$  est l'énergie due au désaccord pour une quantité de déplacement  $S(x)$ . Cette énergie peut être obtenue à partir du calcul des énergies de fautes d'empilement généralisées (generalized stacking fault - GSF) aussi appelées  $\gamma$ -surface. Dans le cadre de cette thèse, ces énergies ont déterminé au moyen de calculs *ab initio* présentés ci-après. La force de désaccord  $\vec{F}(S(x))$  dérivée de cette énergie de faute d'empilement s'exprime comme :

$$\vec{F}(S(x)) = -\nabla \gamma(S(x)) \quad (2.14)$$

On peut ainsi écrire l'équation dite de Peierls-Nabarro, dérivant de l'expressions des énergies élastiques et de désaccord, dont la fonction d'étalement  $S(x)$  est la solution :

$$\frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x - x'} \left[ \frac{dS(x')}{dx'} \right] dx' = F(S(x)) \quad (2.15)$$

### Solution analytique de l'équation de Peierls-Nabarro

La solution analytique historique de  $S(x)$  sous la forme d'une fonction arc tangente peut être trouvée en introduisant une force de désaccord  $F(S(x))$  sinusoïdale (Joós and Duesbery, 1997). Ce formalisme ne sera pas détaillé ici car il n'est pas celui que j'ai utilisé au cours de ce travail de thèse. Dans le cas où la force de désaccord  $F(S(x))$  peut être calculée indépendamment et n'est pas sinusoïdale, la solution historique n'est plus utilisable. Une solution plus complexe permettant d'ajuster les énergies de fautes d'empilement généralisées obtenues par calcul *ab initio* est alors nécessaire :

$$S(x) = \frac{b}{2} + \frac{b}{\pi} \sum_{i=1}^N \alpha_i \arctan \frac{x - x_i}{c_i} \quad (2.16)$$

où  $\alpha_i$ ,  $x_i$  et  $c_i$  sont des variables ajustables,  $N$  est un entier contrôlant le nombre total de variables avec la condition de normalisation  $\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1$ . En utilisant les équations 2.16 et 2.15 on obtient l'expression de la force de désaccord :

$$F(x) = \frac{Kb}{2\pi} \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{c_i}{(x - x_i)^2 + c_i^2} \quad (2.17)$$

La détermination des paramètres  $\alpha_i$ ,  $x_i$  et  $c_i$  se fait par méthodes des moindres carrés afin de reproduire à partir de la fonction 2.17 la force de désaccord obtenue par le calcul *ab initio* (équation 2.14). Le choix de l'entier  $N$  a été fixé à  $N = 6$  car il permet de bien ajuster les potentiels  $\gamma$  complexes, ainsi que de décrire

les structures de coeurs dissociées (Carrez et al., 2006).

La structure du coeur permet d'obtenir des informations sur la mobilité d'une dislocation. Ainsi, plus une dislocation possède un coeur large, plus elle sera mobile. Cependant, une mesure quantitative de la facilité qu'aura une dislocation à se propager est possible grâce à la détermination de la contrainte de Peierls. L'énergie de la dislocation  $E_{tot}$ , telle qu'elle a été définie dans l'équation 2.10, dépend de sa position  $x$  dans le cristal. Cette énergie a la même périodicité  $a'$  que le cristal dans la direction du mouvement de la ligne de dislocation  $\vec{L}$ . Le mouvement de la dislocation s'effectue en franchissant des barrières d'énergie périodiques : l'énergie associée à ces barrières est l'énergie de Peierls  $\sigma_P$ . Physiquement il s'agit de la contrainte minimum pour déplacer une dislocation sans l'aide de l'agitation thermique. L'énergie élastique étant constante lors du déplacement, on définit les variations de la contrainte par rapport à l'énergie de désaccord. On prend en compte ici la répartition discrète des plans atomiques dans le calcul de l'énergie de désaccord (Joós and Duesbery, 1997):

$$E_{\text{désaccord discret}} = W_p(u) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \gamma(S(ma' - u))a' \quad (2.18)$$

où  $u$  est le déplacement du coeur,  $m$  le nombre de plans atomiques depuis l'origine,  $a'$  la périodicité de  $W_p$  et  $S$  la fonction d'étalement déterminée à partir du modèle de Peierls Nabarro. La contrainte de Peierls est déterminée comme le maximum de la dérivée de cette énergie de désaccord discrète en fonction du déplacement de la dislocation  $u$  :

$$\sigma_P = \max \left( \frac{1}{b} \cdot \frac{dW_p(u)}{du} \right) \quad (2.19)$$

avec  $b$  la norme du vecteur de Burgers. Si la contrainte  $\sigma_P$  est élevée alors la dislocation sera peu mobile. Ainsi, une dislocation aura tendance à choisir le chemin associé à la contrainte de Peierls la plus faible permettant de définir les directions de propagation préférentielle d'une dislocations au sein d'un minéral.

### Limites du modèle de Peierls-Nabarro

Il existe plusieurs limites à ce modèle qu'il est nécessaire de connaître afin de pouvoir vérifier que les résultats des calculs sont robustes.

Ainsi dans le cas tri-dimensionnel, les dislocations peuvent présenter différents caractères en même temps (vis et coin). De plus, il est possible d'observer des dislocations avec des vecteurs de Burgers non-colinéaires, ainsi que des étalements dans plusieurs plans. L'utilisation du modèle de Peierls-Nabarro 1D, tels que présenté plus haut, ne permet pas de déterminer ces comportements car il est supposé un étalement plan des coeurs. Il est donc important de pouvoir assurer que l'utilisation de modèle plus complexe en trois dimensions n'est pas nécessaire afin de déterminer les structures de coeurs.

L'utilisation du modèle de Peierls-Nabarro avec l'aide des éléments diffus de Galerkin permet de ré-

soudre l'équation de Peierls Nabarro dans un volume contenant la dislocation. Cette formulation a déjà été utilisée pour décrire la structure de coeur de la dislocation coin  $\frac{1}{2}[110](111)$  de l'aluminium (Denoual, 2004) ou de la dislocation vis  $\frac{1}{2}[111]$  des métaux cubiques centrés (Denoual, 2007). Afin de vérifier la pertinence de l'utilisation du modèle 1D, des simulations tests ont été réalisées sous Cod<sup>2</sup>ex développé par les ingénieurs du CEA-DAM, en partenariat avec Karine Gouriet, Philippe Carrez et Patrick Cordier de l'unité matériaux et transformation (UMR 8207) de l'université de Lille 1.

### 2.5.2 Le calculs ab initio: théorie de la fonctionnelle de densité

Le calcul de l'équation d'état, des constantes élastique et des  $\gamma$ -surface de la glace X, réalisés pendant ce travail de thèse sont dits ab initio ("depuis le début"). Ils ne reposent que sur des considérations théoriques en s'affranchissant complètement de données expérimentales comme le font les méthodes utilisant des potentiels empiriques. La limitation majeure des potentiels empiriques repose sur l'impossibilité de garantir leur validité aux conditions de pressions et de températures extrêmes des intérieurs planétaires.

L'alternative aux calculs se basant sur des potentiels empiriques vient de l'utilisation de calculs purement théoriques permettant de s'affranchir complètement des limitations expérimentales. Cependant, il n'est pas possible de calculer les propriétés électroniques, structurales, et dynamiques d'un système à partir de l'Hamiltonien exact à N-corps, ou autrement dit, en résolvant l'équation de Schrödinger pour d'autres atomes que l'hydrogène. Une première simplification est apportée par l'approximation de Born and Oppenheimer (1927) découplant le mouvement du noyau et des électrons. Les détails de ces simplifications ne seront pas explicités ici car ils dépassent les objectifs de cette thèse. L'utilisation de la méthode de Hartree-Fock (Hartree, 1928) qui permet de calculer les énergies d'échange-corrélation des électrons nécessite également d'énormes ressources de calcul. Néanmoins, il existe un autre moyen de déterminer les états d'énergies fondamentaux, qui est à la fois exacte (en principe) et moins gourmand en capacité de calcul. C'est la méthode utilisée durant mon travail de thèse : la théorie de la fonctionnelle de densité (Density functional theory ou DFT).

L'approximation développée par Kohn and Sham (1965), permet de résoudre analytiquement l'équation de Schrodinger en utilisant le fait que la fonction d'onde et l'énergie électronique sont des fonctionnelles de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{ion}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

avec  $T_s$  le terme d'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $E_{ext}$  le terme décrivant l'énergie provenant de l'extérieur,  $E_{ion}$  l'énergie d'attraction et de répulsion de Coulomb (interaction électron-électron, électron-ion, ion-ion),  $E_{XC}$  l'énergie d'échange-corrélation et  $\Psi_i(\vec{r})$  la fonction d'onde de l'état électronique  $i$ . Tous les termes de cette équation sont analytiquement connus sauf l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{XC}$ , qui nécessite l'utilisation d'approximation. Le but d'un calcul DFT est de minimiser  $E_{el}$  afin de trouver la configuration électronique fondamentale. Cela est fait de manière itérative en calculant  $\rho(\vec{r})$ , c'est la boucle DFT. Une description détaillée des étapes du calcul DFT est faite par Payne et al. (1992).

Le calcul de  $E_{XC}$  dépendant de la densité se fait par l'utilisation de fonctionnelles. Une des plus communes est celle de la densité locale (LDA) qui considère que l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  en  $\vec{r}$  est définie comme celle d'un gaz uniforme d'électron de densité  $\rho(\vec{r})$ . Dans le cadre de cette approximation, la contribution des inhomogénéités de densité électronique à une distance  $\vec{r}$  n'est pas prise en compte. Ce schéma fonctionne relativement bien pour de nombreux cas, cependant il ne permet pas par exemple de décrire précisément les liaisons faibles comme les liaisons hydrogènes très importantes dans la simulation des glaces d'eau. De plus, il a tendance à surestimer les énergies de liaison pouvant donner lieu à une sous-estimation des paramètres de maille d'environ 3%. Un autre schéma permet de prendre en compte les effets de corrélation non locaux. Il s'agit de la GGA (Generalized Gradient Approximation) qui permet par l'utilisation du gradient local de densité  $\nabla\rho(\vec{r})$  en  $\vec{r}$ , de « sentir » les densités électroniques adjacentes. Celui-ci permet de corriger de nombreux défauts de la LDA. C'est donc la fonctionnelle GGA que j'ai utilisée dans ce travail.

Les propriétés des solides sont essentiellement dépendantes des états des électrons de valence, les électrons de cœur ne participant pas ou peu aux liaisons chimiques. De plus, les très hautes énergies cinétiques des électrons de cœur nécessitent l'utilisation de nombreuses ondes planes pour les décrire de manière précise ce qui est très lourd en termes de calcul. Ainsi pour éviter d'augmenter la quantité d'onde plane nécessaire à la précision des calculs, il est possible d'utiliser l'approximation des pseudo-potentiels, dit de "cœur gelé". Les potentiels des électrons de cœur sont donc calculés en amont et sont ensuite fixés au cours de la boucle DFT. Les pseudo-potentiels utilisés ont été générés avec la fonctionnelle GGA-PBE (Perdew et al., 1996)

J'ai aussi utilisé la méthode PAW (Projector Augmented Wave), mise au point par Blöchl (1994), permettant de tenir compte d'une fonction d'onde électronique totale et autorise la description de la fonction d'onde des électrons de cœur. Dans la méthode PAW une série de sphères est définie autour des atomes. À l'intérieur, la densité électronique est décrite par une représentation "all-electron", à l'extérieur la densité est décrite avec un traitement de type pseudo-potentiel. De cette manière deux grilles sont définies pour la description de la fonction d'onde : une grille radiale plus fine à l'intérieur de la sphère PAW et une grille normale dans le reste du volume de la simulation. La connexion entre les deux types de traitement est

assurée par les points communs aux deux grilles. La méthode PAW utilisant deux grilles permet un gain en temps de calcul conséquent. De plus, l'utilisation de l'approche "all-electron" permet une plus grande précision des résultats comparé à l'approche standard, non-conservative, des pseudo-potentiels.

Dans le cas de calcul des  $\gamma$ -surface, il est nécessaire de pouvoir relaxer la structure lorsque l'on impose une quantité de cisaillement. Pour pouvoir relaxer les structures initiales à des positions atomiques énergiquement moins coûteuses, les ions doivent pouvoir ressentir les forces lorsqu'ils sont éloignés de leur position d'équilibre. Le déplacement des ions soumis à ces forces obéit à la mécanique newtonienne classique et permet selon différents algorithmes de trouver la position d'équilibre (de minimum d'énergie). Il existe de nombreuses manières pour faire converger les ions vers leur position de minimum énergétique qui sont généralement d'autant plus précises qu'elles sont coûteuses en temps de calcul. J'ai utilisé pour les calculs réalisés pendant cette thèse les méthodes de Quasi-Newton (Pulay, 1980) et des gradients conjugués (Press et al., 2007) selon la complexité du problème. La méthode de Quasi-Newton est très rapide dans le cas de positions initiales proches des positions d'équilibres, alors que la méthode des gradients conjugués sera plus à même de trouver les coordonnées correspondants au minimum énergétique pour des positions initiales éloignées.

Nous avons choisi d'utiliser le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé par Kresse and Furthmüller (1996a,b). L'implémentation des algorithmes de convergence ionique permet des résolutions très rapides par rapport à d'autres codes disponibles. Les calculs ont été réalisés sur le supercalculateur Jade (267 Tflop/s ; #104 TOP500<sup>1</sup> en novembre 2012) du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) basé à Montpellier.

---

<sup>1</sup><http://www.top500.org/>

## **Chapitre 3**

# **Courbe de fusion de la glace VI et de la glace VII dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$**

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les courbes de fusion des glaces denses VI et VII dans le binaire  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl. Ces expériences ont toutes été réalisées au Laboratoire de Géologie de Lyon avec le soutien technique de Gilles Montagnac et Hervé Cardon.

Dans une première partie, je présente les résultats sous la forme d'un article soumis et révisé pour la revue *Icarus*. L'article intitulé "*Influence of NaCl on ice VI and ice VII melting curves up to 6 GPa, implications for large icy moons.*" par B. Journaux, I. Daniel, G. Montagnac, H. Cardon et R. Caracas, est précédé de son résumé en français. Cet article présente les données acquises sur l'influence de la concentration en NaCl dissout sur le liquidus des glaces VI et VII dans un espace pression-température. La connaissance précise de l'influence du NaCl sur les liquidus de la glace VI et de la glace VII est cruciale pour contraindre l'évolution des fluides hydrothermaux et des océans profonds au sein des satellites de glace. Cette étude a permis de révéler une inversion de densité jamais observée expérimentalement entre la glace VI et le fluide riche en chlorure de sodium au-delà de  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Ce nouveau champ de stabilité des fluides aqueux riches en NaCl et leur flotabilité négative vis-à-vis de la glace VI suggèrent l'existence possible de poches de fluide riche en sel à grande profondeur au sein des satellites de glace de grande taille.

Dans une deuxième partie, je décris les résultats préliminaires obtenus sur l'effet du NaCl sur le solidus de la glace VII ainsi que sur la structure de la glace VII. Ces premiers résultats pourraient montrer un changement du régime de cristallisation en fonction de la température. Ces résultats sur le solidus sont accompagnés d'interprétation des spectres Raman acquis lors des différentes expériences et donnent des informations qualitatives sur l'incorporation du NaCl dans la structure de la glace VII.

### 3.1 liquidus de la glace VI et de la glace VII dans le binaire H<sub>2</sub>O-NaCl

#### 3.1.1 Résumé de l'article:

L'influence du chlorure de sodium sur le liquidus de la glace VI et VII a été mesurée pour des concentrations de NaCl dissout dans H<sub>2</sub>O allant de 0.01 mol.kg<sup>-1</sup> à 4 mol.kg<sup>-1</sup>. La présence de NaCl en solution accroît de manière significative la pression de fusion, ou autrement dit, réduit la température de fusion des glaces VI et VII. De plus, elle induit une inversion de flottabilité entre la glace VI et la saumure. Pour des concentrations de NaCl supérieures à 2.5 mol.kg<sup>-1</sup>, la glace VI flotte dans le fluide. Pour toutes les concentrations étudiées, la glace VII reste plus dense que le fluide même lorsque celui-ci est riche en NaCl.

Les points de liquidus sont ajustés avec une équation polynomiale du second ordre. Un modèle mathématique simple permet de prédire la pression du liquidus des glaces VI et VII ( $P_{m,VI}$  et  $P_{m,VII}$ ), respectivement en fonction de la température  $T$  (K) et de la concentration en sel  $X_{NaCl}$  (mol.kg<sup>-1</sup>) :

$$P_{m,VI}(T, X_{NaCl}) = 9.27 + 0.996X_{NaCl} - (6.99 \cdot 10^{-2} + 7.6 \cdot 10^{-3}X_{NaCl}) \cdot T \\ + (1.414 \cdot 10^{-4} + 1.541 \cdot 10^{-5}X_{NaCl}) \cdot T^2$$

$$P_{m,VII}(T, X_{NaCl}) = -0.133 + 0.122X_{NaCl} - (1.28 \cdot 10^{-4} + 4.17 \cdot 10^{-4}X_{NaCl}) \cdot T \\ + (1.86 \cdot 10^{-5} + 8.56 \cdot 10^{-7}X_{NaCl}) \cdot T^2$$

La température du point triple entre la glace VI, la glace VII et la solution saline décroît d'environ -7 K/ $X_{NaCl}$  le long de l'isobare 2.17 GPa.

Dans la suite de l'article, les conséquences de la présence de NaCl dissout pour la circulation des fluides et l'évolution au sein des satellites de glace sont discutées. L'inversion de rapport de masse volumique entre la glace VI et la saumure permet de supposer que la migration des fluides hydrothermaux à travers la couche profonde de glace VI est encouragée pour des profils thermiques chauds au sein des satellites de glaces, tandis qu'elle est peu probable pour des conditions plus froides. De plus, ces résultats suggèrent également que des poches locales de saumures pourraient être stables gravitairement à l'interface entre le manteau silicaté et la couche de glace VI profonde. Ceci représenterait alors un nouveau type d'habitat exobiologique où l'interaction entre le fluide aqueux et les silicates permettrait d'extraire les solutés nécessaires à une vie hypothétique profonde.



# Influence of NaCl on ice VI and ice VII melting curves up to 6 GPa, implications for large icy moons.

B. Journaux<sup>a,\*</sup>, I. Daniel<sup>a</sup>, R. Caracas<sup>a</sup>, G. Montagnac<sup>a</sup>, H. Cardon<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Géologie de Lyon - Terre, Planètes, Environnement, UMR 5276, CNRS - École Normale Supérieure de Lyon  
- Université Claude Bernard Lyon 1, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne cedex, France*

---

## Abstract

The influence of sodium chloride salt on the liquidus of ice VI and ice VII has been measured for concentrations ranging between 0.01 and 4 mol.kg<sup>-1</sup> NaCl. Dissolved NaCl significantly increases the melting pressure or decreases the melting temperature as a function of the salt concentration and induces a density crossover between ice VI and the brine. For NaCl concentrations higher than 2.5 mol.kg<sup>-1</sup> ice VI is more buoyant than the brine. The liquidus points are fitted to a second order polynomial law and a model is provided to predict the melting pressures of ice VI and ice VII ( $P_{m,VI}$  and  $P_{m,VII}$ ), respectively as a function of temperature  $T$  (K) and NaCl concentration  $X_{NaCl}$  (mol.kg<sup>-1</sup>) :

$$\begin{aligned} P_{m,VI}(T, X_{NaCl}) = & 9.27 + 0.996X_{NaCl} - (6.99 \cdot 10^{-2} + 7.6 \cdot 10^{-3}X_{NaCl}) \cdot T \\ & + (1.414 \cdot 10^{-4} + 1.541 \cdot 10^{-5}X_{NaCl}) \cdot T^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{m,VII}(T, X_{NaCl}) = & -0.133 + 0.122X_{NaCl} - (1.28 \cdot 10^{-4} + 4.17 \cdot 10^{-4}X_{NaCl}) \cdot T \\ & + (1.86 \cdot 10^{-5} + 8.56 \cdot 10^{-7}X_{NaCl}) \cdot T^2 \end{aligned}$$

The temperature of the triple point between ice VI, ice VII and the brine shifts of -7 K/ $X_{NaCl}$  along the 2.17 GPa isobar. The consequences of potentially dissolved NaCl for the internal structure of water rich planetary bodies are discussed. The density crossover between ice VI and brines suggests that migration of brines through a deep ice VI layer is enhanced for high thermal profiles and is unlikely for colder thermal conditions. It also suggests that patches of brines may actually be gravitationally stable at the interface between the bedrock and a deep ice VI basal layer allowing for a potential new class of exobiological habitat.

**Keywords:** Ices, Satellites composition, Experimental techniques, Ganymede, Exobiology, Extra-solar planets, Cratering

---

\*Corresponding author

Email address: baptiste.journaux@ens-lyon.fr (B. Journaux)

## 1. Introduction

Water is considered as a prerequisite for life including extraterrestrial life. Liquid  $\text{H}_2\text{O}$  as a solvent has peculiar physical and chemical properties, among which a large dipole moment allowing stabilization of large organic molecules and complex carbon chemistry (see review by Lammer et al., 2009). In stellar systems, the habitable zone is defined by the potential presence of liquid water at the surface of planetary bodies (Kasting et al., 1993). Nevertheless stable liquid  $\text{H}_2\text{O}$  may be found in some planetary environments far beyond the snow line (Lammer et al., 2009). In particular, the presence of a deep ocean has been hypothesized in water rich planetary bodies such as the Galilean satellites Europa, Callisto and Ganymede, assuming a thermal gradient high enough to reach the melting of ice at depth. The interior of these bodies may host a suite of the high-pressure (HP) solid phases of  $\text{H}_2\text{O}$  like ice III, V, VI, VII (Fortes and Choukroun, 2010) and eventually liquid water between crustal ice Ih and deeper dense ice phases if the surface temperature is high enough. The classification of habitats proposed for planetary oceanic environment mainly relies on the location of liquid  $\text{H}_2\text{O}$  at depth (Lammer et al., 2009). Class III habitats are characterized by deep oceans, which interact with mantle or core silicates. Geochemical exchanges by aqueous alteration or hydrothermal reactions between aqueous fluids and the rocky substrate could then provide nutrient and energy for a putative extraterrestrial life. In class IV habitats, melting of dense ice would occur within the  $\text{H}_2\text{O}$  rich layer and HP ices would then be present between the liquid ocean and the bedrock. Such an icy substrate would certainly limit geochemical exchanges and consequently the habitability of the overlying ocean. Water-rich planetary bodies also include the recently detected extra-solar "ocean planets" (Kuchner, 2003; Léger et al., 2004) like Kepler-11b (Lissauer et al., 2011), GJ-581d (Udry et al., 2007) and GJ-1214b (Charbonneau et al., 2009). In the latter very large planets, pressure is very high at depth and the large  $\text{H}_2\text{O}$  mantle consists mostly in the dense ice VII and ice X (Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010). Depending on the thermal gradient, a 50-100 km thin liquid class IV ocean may occur at the top of this mantle.

Astrophysical and geophysical modeling of water rich bodies (e.g. Sotin and Grasset, 2007; Tobie et al., 2008; Fu et al., 2010; Schubert et al., 2010; Castillo-Rogez and Lunine, 2010) mostly stands to date on the phase diagram of pure  $\text{H}_2\text{O}$ . Only a few studies take into account the properties of the binaries between  $\text{H}_2\text{O}$  and other solutes to infer the internal structure of those planetary bodies. The compounds of interest include for instance ammonia and/or methane (Lunine and Stevenson, 1987; Grasset and Pargamin, 2005; Choukroun and Grasset, 2007, 2010; Choukroun et al., 2010; Fortes, 2012). However the role of salts in the geodynamics of water-rich bodies has received much less attention despite observations and experimental data since the early 30's (Adams and Gibson, 1930; Adams, 1931). Among salts, sulfates have been reported in carbonaceous chondrites (Fredriksson et al., 1988), observed at the surface of Europa (McCord et al., 1998; Carlson et al., 2009), and predicted from modelling water-rock interactions (e.g. Zolotov and Kargel, 2009). Consequently, the investigation of the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$  binary has been of interest to many authors

who have clarified the stability of  $\text{MgSO}_4$  sulfate hydrates under a variety of pressure (P) and temperature (T) conditions (Hogenboom et al., 1995; Fortes and Choukroun, 2010; Nakamura and Ohtani, 2011) as well as the influence of these phases on the internal structure of Ganymede (Vance et al., 2013). The remote spectroscopic detection in the near infrared of chloride salts being more challenging at the surface of icy bodies, but in the form of hydrohalite  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , their investigation in planetary sciences is more limited. The plausible abundance of salt in the  $\text{H}_2\text{O}$  rich bodies is supported by Galileo probe magnetometer observations suggesting the presence of dissolved salt inside a deep and large liquid reservoir in the depths of Europa, Callisto and Ganymede (Khurana et al., 1998; Sohl et al., 2010). Recent Cassini flybys of Enceladus pointed out the sodium rich composition of the active polar plumes (Postberg et al., 2011). During the early evolution of such  $\text{H}_2\text{O}$  rich bodies, aqueous fluids and/or ice have probably reacted with chondritic material collected during the accretion stage certainly producing alkaline fluids with  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions as the major species (Zolotov, 2012). Altogether these observations suggest that chloride salts may actually be widespread in planetary aqueous interiors and should be considered when modeling the internal structure, the evolution and dynamics of the  $\text{H}_2\text{O}$  rich planetary bodies. This has been investigated very early on with the pioneering experiments to 1.2 GPa by Adams (1931). The  $\text{NaCl}\text{-H}_2\text{O}$  binary has also received interest from the fluid inclusion community interested in relatively moderate pressure and high temperature compared to the P-T conditions inside icy bodies (e.g. Chou, 1987; Driesner and Heinrich, 2007). More recently a series of experimental work focused on the P-T range suitable for the interior of icy moons. Frank et al. (2008) showed that the phase relation in the  $\text{NaCl}\text{-H}_2\text{O}$  binary at high pressure might actually change the internal structure of a hypothetical  $\text{H}_2\text{O}$ -rich planet.

Any change in the melting temperature or pressure of the dense ices may also alter the shape of the impact craters observed on icy surfaces. Impact craters on icy surfaces are slightly different from their counterparts on rocky surfaces (Senft and Stewart, 2011 and references therein). They are characterized by a shallow depth and by the occurrence of central pits or central domes. Formation of these unique morphologies is tentatively explained by the presence of an underlying liquid ocean and by the transformation of liquid  $\text{H}_2\text{O}$  into dense ice VI and ice VII during impact and by the stiffness of the latter high-pressure phases (Schenk, 2002; Senft and Stewart, 2011). Taking into account the alteration of the melting curves of ice VI and ice VII when  $\text{NaCl}$  is added to the system may actually change the characteristic morphologies of the impact crater on the icy surface of Callisto or Europa for instance.

Here we present accurate experimental data in the  $\text{NaCl}\text{-H}_2\text{O}$  binary for the evolution of the melting curve of ice VI and ice VII as a function of the salinity of the fluid. This extends the pioneering study by Adams (1931) on the melting curves of ice VI in the  $\text{NaCl}\text{-H}_2\text{O}$  binary, the results by Frank et al. (2008, 2013) on ice VII and the data at low temperature by Valenti et al. (2012).

## 2. Experimental Methods

Experiments were performed in a gas membrane diamond-anvil cell (DAC) (Chervin et al., 1995) equipped with ultra-low fluorescence diamond anvils of 0.5 mm culet. The DAC was externally heated by a resistive sleeve and thermally insulated with ceramic fiber tape for a high thermal stability. At the highest temperature, the stability was better than  $\pm 0.5$  K. Temperature was read from a commercially calibrated K-type thermocouple glued on the side of one anvil in contact with the gasket. Under such experimental conditions, no detectable temperature difference has ever been measured between the pressure chamber and the side of the diamond, thanks to the high thermal conductivity of diamond. As a pressure chamber, we used a stainless steel gasket indented at  $70\mu\text{m}$  thickness drilled with a  $200\mu\text{m}$  hole and lined with platinum to avoid reaction between the aqueous fluid and the gasket. Ruby spheres of  $10\mu\text{m}$  diameter located into the experimental fluid volume, served as a pressure gauge. No dissolution or alteration of the ruby spheres was observed over the temperature and pressure range of the present work. Ruby spheres were from a single batch. They were doped with 3600 ppm of  $\text{Cr}^{3+}$  and annealed long enough to avoid internal strain (Chervin et al., 2001). Pressure was calculated from the shift of the R1 fluorescence line after its temperature-induced shift was taken into account (Mao et al., 1986; Datchi et al., 2007). The evolution of the R1 shift with temperature was calibrated for the present batch of ruby spheres over the temperature range relevant to the present study. The data are best fitted to a second order polynomial :

$$\nu_{R1} = x_1 + x_2 \cdot (T - 273.15) + x_3 \cdot (T - 273.15)^2 \quad (1)$$

with  $\nu_{R1}$  the wavenumber of the R1 fluorescence line ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $T$  the temperature (K) and  $x_1=14407.1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma_{x_1} = 0.045$ ),  $x_2=0.1376 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $\sigma_{x_2} = 7.32 \cdot 10^{-4}$ ) and  $x_3=8.1417 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  ( $\sigma_{x_3} = 2.36 \cdot 10^{-6}$ ) the polynomial coefficients and their associated standard errors. The overall uncertainty on pressure is therefore always better than 76 MPa.

Ice phases were identified by optical microscopy combined with Raman spectroscopy. Representative spectra of ice VI, ice VII and of the liquid phase collected during the experiments are displayed in Figure 1. Raman and fluorescence spectra were collected in the backscattered geometry using the 514.5nm line of an  $\text{Ar}^+$  laser (Spectra Physics<sup>TM</sup>) as the incident energy. A LabRam HR800 Raman spectrometer (Jobin Yvon Horiba<sup>TM</sup>) equipped with a 600gr/mm grating and a Mitutoyo<sup>TM</sup> long-working distance 50x objective. The neon emission lines from a Ne-lamp were collected simultaneously to the fluorescence and Raman spectra to obtain the most accurate measurements. A more precise description of this setup is available in Facq et al. (2013).

The salty solutions were prepared by dissolving sodium chloride (99.99 % ultra pure sodium chloride, Aldrich<sup>TM</sup>) into ultra pure water (Milli-Q<sup>TM</sup>). Solutions with four different molalities of 0.01, 1.0, 2.5 and  $4.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  were obtained by quickly weighting the appropriate mass of sodium chloride dried for 6 hours

at 400 K prior to dissolution. Before loading, the solutions and the DAC were kept at 278 K to prevent evaporation during loading. A droplet of the refrigerated solution was loaded into the compression chamber while the DAC was still cold. The DAC was closed immediately afterwards, ensuring no loss of H<sub>2</sub>O by evaporation.

Pressure was increased at ambient temperature and the aqueous fluid was overpressurized up to bulk crystallization of ice VI. Pressure was then slowly decreased until partial melting occurred; a single crystal of ice was selected. The size of the crystal was then further decreased until it reached less than 20  $\mu\text{m}$  in diameter. Those (P,T) conditions where a crystal represents less than 3% of the volume stays at equilibrium with the fluid are assumed to be undistinguishable from those of the liquidus of the system. The experiment was let to equilibrate for 20 minutes and pressure was measured. The crystal was grown again by smoothly increasing the gas pressure in the DAC membrane, then temperature was slowly increased until liquidus conditions were reached. Again, after 20 minutes and equilibrium was reached, temperature and pressure were measured as well as the Raman spectrum of the ice crystal. This procedure was repeated as a function of temperature for each NaCl concentration. At high pressure and high temperature the crystal of ice VI eventually transformed into ice VII. The high precision of our experimental method has been confirmed by repeating twice the experiment for the 0.01 mol.kg<sup>-1</sup> NaCl solution. Both experiments gave similar results within the 1 $\sigma$  standard error of the P-T measurements.

### 3. Results on the liquidus of ice VI and ice VII in the NaCl-H<sub>2</sub>O system

Here we present the liquidus points in the NaCl-H<sub>2</sub>O binary for NaCl molalities of 0.01, 1, 2.5 and 4 mol.kg<sup>-1</sup>. Such a concentration range allows to approach the eutectic predicted for a salt content of about 25.4 wt%, i.e. 4.3 mol.kg<sup>-1</sup> (Adams, 1931). The pressure at liquidus conditions was measured in the temperature range between ambient and 580 K. The pressure and temperature of the melting points ( $P_m$  and  $T_m$ ) of ice VI and ice VII are reported in tables 1 and 2, respectively. They are displayed in Figure 2.

Melting points of ice VI and ice VII were measured in both the stable and metastable domains to better constrain the location of the ice VI - ice VII - liquid triple point, hereafter designated as  $TP_X$ , with  $X$  the NaCl molality.

At very low NaCl concentration, i.e. 0.01 mol.kg<sup>-1</sup>, the liquidus of ice VI is similar to the melting curve of pure H<sub>2</sub>O (Bridgman, 1941; Datchi et al., 2000). This stands also for the liquidus of ice VII that remains very close to the melting curve of pure H<sub>2</sub>O, within the pressure standard error, despite a fitted slope and a curvature slightly different from pure H<sub>2</sub>O. As a consequence, the triple point  $TP_{0.01}$  defined as the intersection between the melting curves of ice VI and ice VII is located at 2.16 GPa and 352.2 K. The pressure of  $TP_{0.01}$  is in good agreement with that for pure H<sub>2</sub>O, within the 1 $\sigma$  standard error for pressure, the temperature of  $TP_{0.01}$  is slightly lower than that of  $TP_0$  (table 3).

As the salinity of the fluid increases, the liquidus is shifted toward higher pressure at a given temperature or lower temperature at a given pressure. These results show a good agreement with previous experiments of Valenti et al. (2012), within  $1\sigma$  standard error for the data points at overlapping conditions (5 wt% or  $0.9 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). The amplitude of the shift is quite similar for both ice VI and ice VII and the shape of the liquidus curve is not significantly altered. Only the Clapeyron slope of the liquidus increases weakly as a function of salinity. At the highest concentration of  $4 \text{ mol.kg}^{-1}$  NaCl, the liquidus occurs at a pressure 750 MPa higher than in the case of pure  $\text{H}_2\text{O}$ , or at a temperature 30 K lower than in the case of pure  $\text{H}_2\text{O}$ .

The effect of salinity on the liquidus curve of ice VI and ice VII, respectively, is well depicted by the shift of the triple point as a function of salinity (table 3). Although the pressure of the triple point does not change significantly, its temperature decreases linearly as a function of NaCl molality with a rate of  $-7 \text{ K}/(\text{mol.kg}^{-1} \text{ NaCl})$ . This result suggests that the solid-solid transition between ice VI and ice VII is not significantly altered in the NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  binary, at least close to the melting curve.

Figure 3 shows pictures recorded *in situ* in the DAC at liquidus conditions. Ice VI is denser than the fluid up to  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Between 1 and  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$  there is a buoyancy inversion. Beyond  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$  ice VI is buoyant. On the contrary ice VII is denser than the fluid regardless of NaCl concentration. This density inversion between ice VI and the brine as a function of salt concentration could not be predicted from the literature alone as no reliable equation of state or density measurement of NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  fluids are available beyond 500 MPa (Chen-Tung and Millero, 1981; Driesner, 2007).

The melting curves of pure  $\text{H}_2\text{O}$  ice VI and ice VII are often described by a Simon-Glatzel equation (e.g. Simon and Glatzel, 1929; Pistorius et al., 1963; Mishima and Endo, 1978; Lin et al., 2004; Datchi et al., 2000). The use of the latter equation is limited to pure systems and cannot be applied to binary systems with a eutectic such as the NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  binary (Sohl et al., 2010). Consequently, the liquidus points of ice VI and ice VII were fitted to a general quadratic polynomial law (equation 2) :

$$P_m = a_0 + a_1 T_m + a_2 T_m^2 \quad (2)$$

with  $P_m$  (GPa) and  $T_m$  (K), the liquidus pressure and temperature, respectively. Values of the parameters of the polynomial fit,  $a_0$ ,  $a_1$  and  $a_2$  are given in table 4.

Parameters of the polynomial fit have linear dependence on the sodium chloride concentration. This allows us to propose a polynomial description of the pressure of the liquidus of ice VI and ice VII as a function of temperature and NaCl molality (equations 3 and 4).

$$\begin{aligned} P_{m,VI}(T, X_{NaCl}) = & 9.27 + 0.996 X_{NaCl} \\ & - (6.99 \cdot 10^{-2} + 7.6 \cdot 10^{-3} X_{NaCl}) \cdot T \\ & + (1.414 \cdot 10^{-4} + 1.541 \cdot 10^{-5} X_{NaCl}) \cdot T^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
P_{m,VI}(T, X_{NaCl}) = & -0.133 + 0.122X_{NaCl} \\
& -(1.28 \cdot 10^{-4} + 4.17 \cdot 10^{-4}X_{NaCl}) \cdot T \\
& + (1.86 \cdot 10^{-5} + 8.56 \cdot 10^{-7}X_{NaCl}) \cdot T^2
\end{aligned} \tag{4}$$

with  $P_{m,VI}(T, X_{NaCl})$  and  $P_{m,VII}(T, X_{NaCl})$  the melting pressure of ice VI and ice VII, respectively in  $GPa$  as a function of temperature  $T$  in K and  $X_{NaCl}$  the sodium chloride molality. This model (Figure 4) emphasizes the shift of the liquidus of ice VI and ice VII towards higher pressure or lower temperature as a function of the NaCl content in the aqueous fluid. The right hand side of figure 4 specifically depicts the departure from the melting curve of pure  $H_2O$  and shows that the higher the temperature, the larger the pressure difference for both ice VI and ice VII, up to 750 MPa.

#### 4. Discussion

The presence of NaCl salt in the aqueous fluid has a significant effect on the liquidus of ice VI and ice VII and on the relative densities - enough to change some aspects of the interior processes in the large  $H_2O$ -rich bodies. On large icy moons that are characterized by a low mass and a limited gravity field, pressure increases gently as a function of depth and the addition of NaCl would significantly increase the stability range of brine.

The present results are interesting for determining the stability and dynamics of hydrothermal brines inside icy moons like Ganymede or Titan. Such fluids can originate from silicate mantle dehydration (Castillo-Rogez and Lunine, 2010), or silicate leaching, or local dense ice VI melting at the contact with the rock, etc. We assume in this conceptual model that  $Na^+$ ,  $Cl^-$  ions are the major dissolved species, with concentrations at least as high as  $0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ , as proposed by Zolotov (2008, 2012) for water/rock ratios consistent with the amount of fluids expected in the rocky mantle of these planetary bodies. In this concentration range, our experimental results show that the fluid is buoyant relative to ice VI. Upon cooling, ice VI crystallizes incongruently from the fluid, which in turn becomes progressively enriched in salt, until it reaches the eutectic, close to  $4 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Adams, 1931). This is typical of the cryogenic hypersaline NaCl brines observed in the Canadian or Fennoscandian shields, though at lower pressure (Starinsky and Katz, 2003). In large icy moons, it could also occur in transient pockets of brine with salt concentrations much higher than in the bulk ocean (Khurana et al., 1998; Zolotov et al., 2001; Zolotov, 2008, 2012).

Inside Titan or Ganymede, the thermodynamical conditions at the ice VI - silicate boundary range between 0.8 and 1.2  $GPa$  as estimated from gravitational data (Anderson et al., 1996; Sohl et al., 2010) and between 250 and 310 K (Sohl et al., 2010). They are schematized in Figure 5. This figure displays also the location of the liquidi at the rock-ice VI boundary for different salt concentrations as obtained from equation 3. A moderately saline fluid migrating upwards, cooling, and partially freezing, increases gradually its salt concentration and becomes denser; about halfway to the eutectic composition it becomes denser than

ice VI and thus stays trapped at the bottom of the ice VI layer. At high pressure, our experimental melting curves suggest that the migration of NaCl-bearing fluids in the ice layer depends mainly on the thermal state of the icy body. For warm profiles the fluids rise higher than for cold profiles. In the former case they can eventually reach the subsurface ocean and deliver salt. In the latter case they can be trapped when they intersect the temperature at which they become neutrally buoyant and form local pockets of brine. In the coldest situation this may occur at the ice VI-rock interface where it would enhance the chemical weathering of the silicate mantle. At low pressure the fluid is more likely to migrate upwards, almost independently of the thermal profile (Figure 5). The extent and stability of such patches of brines through geological times depend on the exact degree of incompatibility of NaCl toward the ice VI structure. It has to be high enough for a progressive enrichment of the brine but low enough to prevent a rapid crystallization of halite or hydrohalite close to the eutectic. Though beyond the scope of the present work, this suggests that the partitioning of salt between water and the dense ice structures deserves a thorough investigation, all the more since NaCl and LiCl have been shown recently to be quite soluble in the structure of ice VII at high pressure, at least 2 and 17 mol% of NaCl and LiCl, respectively (Frank et al., 2006; Klotz et al., 2009; Frank et al., 2013).

Our results also have implication for the evolution and the differentiation of large icy moons. In their early stage of evolution, their proto-core is believed to be rather cold (Schubert et al., 2010). When the decay of radiogenic isotopes in the silicates is high enough to raise the temperature above the melting of ice, the thawing of ice may begin. Depending on the size of the satellite, this may occur for ice VI and VII at pressures similar to those investigated in the present study. As soon as pockets of liquid appear, NaCl-enriched fluids are expected as a result of silicate leaching. This would then allow melting of the remaining ice as salts decrease the melting temperature. When initiated this runaway effect may allow early and fast melting of the ice and therefore speeds up differentiation.

The density crossover between ice VI and the brine could also have consequences for the interiors of the larger H<sub>2</sub>O rich planetary bodies like the ocean exoplanets in which ice VI lies on top of a layer of ice VII. As shown by the present experimental results, the salty fluid is always more buoyant than ice VII and would likely migrate upwards through the ice VII shell. When reaching the ice VII - ice VI boundary, depending on the salt concentration, it may either continue its migration through the ice VI shell until it reaches the subsurface ocean or stay at the ice VII - ice VI boundary if the NaCl concentration in the brine is close to or higher than 2.5 mol.kg<sup>-1</sup>. In the latter case, the dynamics of the H<sub>2</sub>O-rich icy layer would be profoundly different, with decoupled convection systems in the ice VI and ice VII layers.

Last but not least, the shape of impact craters may also be significantly altered by the NaCl-induced shift of the NaCl-H<sub>2</sub>O liquidus towards higher temperature at a given depth. Complex impact crater shapes at the surface of icy satellites are rather irregular compared to the craters on silicate-based surfaces, with a low



depth over diameter ratio and central pits and/or domes for some of them. The general morphology of impact features actually strongly depends not only on the rheological properties but also on the phase diagram of the impacted material, either rock or ice (Senft and Stewart, 2008). Recent theoretical modeling that takes into account the exact phase diagram and density of  $\text{H}_2\text{O}$  at high pressure, shows that the polymorphic ice VI-ice VII transition induces a discontinuity in the excavation flow during the crater formation. For craters larger than about 20 km, the numerical simulations show that discontinuous excavation concentrates a hot plug of material that is related to the formation of central pits as observed in the craters at the surface of the icy Galilean satellites (Senft and Stewart, 2011). The size of this hot plug is directly dependent on the melting temperature of dense ice. If salts are present and if local thermodynamic equilibrium is reached during such impacts, melting would occur at lower temperature as shown in the present study. The mass of material within the hot plug would increase, and smaller impactor energy would be needed to explain the same observations.

## 5. Conclusion

We performed *in situ* experiments to measure the liquidus of ice VI and ice VII along the  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  binary to the eutectic composition. We observed that dissolved  $\text{NaCl}$  significantly broadens the stability field of the fluid phase at the expense of both high-pressure ice VI and ice VII. The temperature of the ice VI-ice VII-liquid triple point decreases while the pressure is rather insensitive with respect to the presence of salt. As  $\text{NaCl}$  concentration increases the fluid becomes denser than ice VI above  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ ; ice VII is always denser than the fluid at all  $\text{NaCl}$  concentrations. Our new melting curves suggest that the buoyancy of  $\text{NaCl}$ -rich fluids strongly depends on the thermal profile of the icy body. Warm profiles may enhance migration of fluids all the way up to the deep ocean, while cold profiles may allow formation of brine pockets inside or at the bottom of the ice VI layer.

The above results may have implications on the availability of nutrients in the deep habitats of large icy moons. For warm profiles, the subsurface ocean, usually considered as a nutrient-depleted class IV habitat, could be supplied with salt by upwelling. For cold profiles, a new kind of sub-class III biological habitat may develop. In such an environment, long-term aqueous or hydrothermal alteration of the silicate layer may provide the ingredients necessary to sustain metabolic reactions allowing development of deep life.

## Acknowledgements

This study was supported by the French "Programme National de Planétologie" of the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) and by the grant from the Institut Universitaire de France to ID. The facility for Raman spectroscopy at the Ecole Normale Supérieure de Lyon is supported by the INSU.

## References

- Adams, L. H., Gibson R. E., 1930. The melting curve of sodium chloride dihydrate. An experimental study of an incongruent melting at pressures up to twelve thousand atmopshere.. *Journal of the American Chemical Society* 52, 4252–4264
- Adams, L. H., 1931. Equilibrium in binary systems under pressure. I. An experimental and thermodynamic investigation of the system, NaCl-H<sub>2</sub>O, at 25°. *Journal of the American Chemical Society* 53 (10), 3769–3813.
- Anderson, J. D., Lau, E. L., Sjogren, W. L., Schubert, G., Moore, W. B., 1996. Gravitational constraints on the internal structure of Ganymede. *Nature* 384, 541–543.
- Bridgman, P. W., 1937. The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm<sup>2</sup> . *The Journal of Chemical Physics* 5, 964.
- Bridgman, P. W., 1941. Freezings and Compressions to 50,000 kg/cm<sup>2</sup> . *The Journal of Chemical Physics* 9, 794–797.
- Castillo-Rogez, J. C., Lunine, J. I., 2010. Evolution of Titan’s rocky core constrained by Cassini observations. *Geophysical Research Letters* 37, L20205.
- Carlson, R. W., et al., 2009. Europa’s surface composition. *Geophysical Research Letters* 25, 3257–3260.
- Charbonneau, D., et al., 2009. A super-Earth transiting a nearby low-mass star. *Nature* 462, 891–894.
- Chen-Tung, C. A., Millero, F. J., 1981. Equations of state for sodium chloride, magnesium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate aqueous solutions at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 26, 270–274.
- Chervin, J. C., Canny, B., Besson, J. M., Pruzan, Ph., 1995. A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Review of Scientific Instruments* 66 (3), 2595–2598.
- Chervin, J. C., Canny, B., Mancinelli, M., 2001. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. *High Pressure Research* 21 (6), 305–314.
- Chou, I. M., 1987. Phase relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O. III: Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H<sub>2</sub>O to 1000°C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1965–1975.
- Choukroun, M., Grasset, O., 2007. Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. *The Journal of Chemical Physics* 127 (12), 124506.
- Choukroun, M., Grasset, O., 2010. Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia-water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. *The Journal of Chemical Physics* 133 (14), 144502–144502.
- Choukroun, M., Grasset, O., 2010., Tobie, G., Sotin, C., Stability of methane clathrate hydrates under pressure: Influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus* 205, 581–593.
- Datchi, F., Loubeyre, P., Letoullec, R., 2000. Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H<sub>2</sub>O), and hydrogen (H<sub>2</sub>). *Physical Review B* 61 (10), 6535–6546.
- Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P., Letoullec, R., Le Godec, Y. L., Canny, B., 2007. Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research* 27 (4), 447–463.
- Driesner, T., 2007. The system H<sub>2</sub>O-NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000°C, 1 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4902–4919.
- Driesner, T., Heinrich, C. A., 2007. The system H<sub>2</sub>O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4880–4901.
- Facq, S., Daniel, I., Montagnac, G., Cardon, H., Sverjensky, D., 2013. In situ Raman study and thermodynamic model of aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zones conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in press.

- Fortes, A. D., Choukroun, M., 2010. Phase Behaviour of Ices and Hydrates. *Space Science Reviews* 153, 185–218.
- Fortes, A. D., 2012. Titan’s internal structure and the evolutionary consequences. *Planetary and Space Science* 60, 10–17.
- Frank, M. R., Runge, C. E., Scott, H. P., Maglio, S. J., Olson, J., Prakapenka, V. B., Shen, G., 2006. Experimental study of the NaCl–H<sub>2</sub>O system up to 28 GPa: Implications for ice-rich planetary bodies. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 155 (1-2), 152–162.
- Frank, M. R., Scott, H. P., Maglio, S. J., Prakapenka, V. B., Shen, G., 2008. Temperature induced immiscibility in the NaCl–H<sub>2</sub>O system at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 170 (1-2), 107–114.
- Frank, M. R., Elizabeth, A., Scott, H. P., Prakapenka, V. B., 2013. A comparison of ice VII formed in the H<sub>2</sub>O, NaCl–H<sub>2</sub>O, and CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O systems: Implications for H<sub>2</sub>O-rich planets. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 215, 12–20.
- Fredriksson, K., Kerridge, J. F., 1988. Carbonates and Sulfates in CI Chondrites: Formation by Aqueous Activity on the Parent Body. *Meteoritics* 23, 35–44.
- Fu, R., O’Connell, R. J., Sasselov, D. D., 2010. The Interior Dynamics of Water Planets. *The Astrophysical Journal* 708, 1326–1334.
- Grasset, O., Pargamin, J., 2005. The ammonia–water system at high pressures: Implications for the methane of Titan. *Planetary and Space Science* 53 (4), 371–384.
- Hogenboom, D. L., Kargel, J. S., Ganasan, J. P., Lee, L., 1995. Magnesium sulfate-water to 400 MPa using a novel piezometer: Densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus* 115, 258–277.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P., Reynolds, R. T., 1993. Habitable zones around main sequence stars. *Icarus* 101, 106–128.
- Khurana, K. K., Kivelson, M. G., Stevenson, D. J., Schubert, G., Russel, C. T., Walker, R. J., Polanskey, C., 1998. Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Nature* 395, 777–780.
- Kivelson, M. G., Khurana, K. K., 2002. The Permanent and Inductive Magnetic Moments of Ganymede. *Icarus* 157, 507–522.
- Klotz, S., Bove, L. E., Strässle, T., Hansen, T. C., Saitta, A. M., 2009. The preparation and structure of salty ice VII under pressure. *Nature Materials* 8, 405–409.
- Kuchner, M. J., 2003. Volatile-rich Earth-Mass Planets in the Habitable Zone. *The Astrophysical Journal Letters* 596, L105–L108.
- Lammer, H., et al., 2009. What makes a planet habitable? *Astronomy and Astrophysics Review* 17, 181–249.
- Léger, A., Selsis, F., Sotin, C., Guillot, T., Despois, D., Mawet, D., Ollivier, M., Labèque, A., Valette, C., Brachet, F., 2004. A new family of planets? *Icarus* 169 (2), 499–504.
- Lin, J.-F., Militzer, B., Struzhkin, V. V., Gregoryanz, E., Hemley, R. J., Mao, H.-k., 2004. High pressure-temperature Raman measurements of H<sub>2</sub>O melting to 22 GPa and 900 K. *The Journal of Chemical Physics* 121 (17), 8423.
- Lissauer, J. J., et al., 2011. A closely packed system of low-mass, low-density planets transiting Kepler-11. *Nature* 470, 53–58.
- Lunine, J. I., Stevenson, D. J., 1987. Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: Application to the origin of methane on Titan. *Icarus* 70, 61–77.
- Mao, H. K., Xu, J., Bell, P. M., 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research* 91 (B5), 4673–4676.
- McCord, T. B. et al. Salts on Europa’s surface detected by Galileo’s near infrared mapping spectrometer. *Science* 280 (5367), 1242–1245.

- Mishima, O., Endo, S., 1978. Melting curve of ice VII. *The Journal of Chemical Physics* 68 (10), 4417.
- Nakamura, R., Ohtani, E., 2011. The high-pressure phase relation of the  $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  system and its implication for the internal structure of Ganymede. *Icarus* 211 (1), 648–654.
- Pistorius, C. W. F. T., Pistorius, M. C., Blakey, J. P., Admiraal, L. J., 1963. Melting Curve of Ice VII to 200 kbar. *The Journal of Chemical Physics* 38 (3), 600–602.
- Postberg, F., Schmidt, J., Hillier, J., Kempf, S., 2011. A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. *Nature* 474, 620–622.
- Schubert, G., et al., 2010. Evolution of Icy Satellites. *Space Science Reviews* 153, 447–484.
- Senft, L. E., Stewart, S. T., 2008. Impact crater formation in icy layered terrains on Mars. *Meteoritics and Planetary Science* 43 (12), 1993–2013.
- Senft, L. E., Stewart, S. T., 2011. Modeling the morphological diversity of impact craters on icy satellites. *Icarus* 214, 67–81.
- Schenk, P. M., 2002. Thickness constraints on the icy shells of the Galilean satellites from a comparison of crater shapes. *Nature* 417, 419–421.
- Simon, F. E., Glatzel, G. 1929. Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 178, 309–316.
- Sohl, F., Choukroun, M., Kargel, J., Kimura, J., Pappalardo, R., Vance, S., Zolotov, M., 2010. Subsurface Water Oceans on Icy Satellites: Chemical Composition and Exchange Processes. *Space Science Reviews* 153, 485–510.
- Sotin, C., Grasset, O., 2007. Mass-radius curve for extrasolar Earth-like planets and ocean planets. *Icarus* 191, 337–351.
- Starinsky, A., Katz, A., 2003. The formation of natural cryogenic brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (8), 1475–1484.
- Tobie, G., Cadek, O., Sotin, C., 2008. Solid tidal friction above a liquid water reservoir as the origin of the south pole hotspot on Enceladus. *Icarus* 196, 642–652.
- Udry, S., et al., 2007. The HARPS search for southern extra-solar planets. *Astronomy and Astrophysics* 469 (3), L43–L47.
- Valenti, P., Bodnar, R. J., Schmitt, C., 2012. Experimental determination of  $\text{H}_2\text{O}\text{--NaCl}$  liquids to 25 mass% NaCl and 1.4 G Pa: Application to the Jovian satellite Europa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 117–128.
- Vance, S., Bouffard, M., Choukroun, M., Sotin, C., 2013. Aqueous and Solid-Phase Equations of State for the  $\text{H}_2\text{O}\text{--MgSO}_4$  System: Prediction of Ocean and Ice Thicknesses for Ganymede and Other Icy Worlds. *Lunar and Planetary Science Conference* 44, 1872.
- Zolotov, M. Y., Shock, Y., Everett, L., 2001. Composition and stability of salts on the surface of Europa and their oceanic origin. *Journal of Geophysical Research* 106, 32815–32827.
- Zolotov, M. Y., 2008. Oceanic Composition on Europa: Constraints from Mineral Solubilities. *Lunar and Planetary Science Conference* 39, 2349.
- Zolotov, M. Y., Kargel, J. S., 2009. On the Composition of Europa’s Icy Shell, Ocean and Underlying Rocks. In *Europa* (R. Pappalardo, W. B. McKinnon, and K. Khurana, eds.). The University of Arizona Press, Tucson, 431–457.
- Zolotov, M. Y., 2012. Aqueous fluid composition in CI chondritic materials : Chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus* 220, 713–729.

Table 1: Experimental liquidus points of ice VI for different NaCl concentrations with standard error  $\sigma_T$  and  $\sigma_P$ .

0.01 mol.kg <sup>-1</sup>			
$T_m$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_m$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
298.5	0.73	0.99	0.041
303.5	0.73	1.06	0.042
311.2	0.74	1.19	0.038
319.4	0.75	1.36	0.046
328.1	0.75	1.55	0.037
333.4	0.76	1.68	0.066
339.5	0.77	1.80	0.037
340.9	0.77	1.86	0.056
345.6	0.77	1.94	0.044
351.8	0.78	2.14	0.042
353.5	0.78	2.24	0.061
357.7	0.78	2.29	0.042
363.1	0.79	2.48	0.038
362.9	0.79	2.56	0.042
1 mol.kg <sup>-1</sup>			
293.7	0.72	1.01	0.050
303.5	0.73	1.24	0.056
308.3	0.74	1.27	0.050
317.0	0.74	1.45	0.053
325.7	0.75	1.68	0.055
335.0	0.76	1.92	0.076
344.9	0.77	2.18	0.070
354.3	0.78	2.53	0.064
2.5 mol.kg <sup>-1</sup>			
293.9	0.72	1.09	0.042
298.6	0.73	1.19	0.048
305.4	0.73	1.33	0.040
313.5	0.74	1.48	0.032
320.3	0.75	1.67	0.033
330.8	0.76	1.97	0.032
345.2	0.77	2.40	0.037
355.9	0.78	2.82	0.032
4 mol.kg <sup>-1</sup>			
303.1	0.73	1.52	0.044
309.8	0.74	1.70	0.039
318.1	0.74	1.89	0.048
327.3	0.75	2.21	0.037
336.7	0.76	2.51	0.039
347.9	0.77	2.96	0.051

Table 2: Experimental melting points of ice VII for 0.01 mol.kg<sup>-1</sup>, 1 mol.kg<sup>-1</sup> and 2.5 mol.kg<sup>-1</sup> of NaCl with standard error  $\sigma_T$  and  $\sigma_P$ .

0.01 mol.kg <sup>-1</sup>			
$T_m$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_m$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
355.2	0.78	2.18	0.038
358.7	0.79	2.21	0.063
364.5	0.79	2.26	0.051
361.5	0.79	2.28	0.040
370.2	0.80	2.38	0.041
376.4	0.80	2.43	0.046
379.0	0.81	2.49	0.043
388.5	0.82	2.59	0.044
387.4	0.81	2.62	0.042
401.5	0.83	2.80	0.038
407.7	0.83	2.89	0.046
420.0	0.85	3.05	0.061
436.9	0.86	3.35	0.045
444.8	0.87	3.46	0.043
469.1	0.90	3.90	0.061
472.3	0.90	3.94	0.052
500.5	0.93	4.49	0.054
508.9	0.94	4.63	0.051
541.4	0.97	5.24	0.060
556.2	0.98	5.56	0.047
570.9	1.00	5.79	0.064
1 mol.kg <sup>-1</sup>			
334.6	0.76	2.03	0.053
334.6	0.76	2.03	0.053
348.3	0.78	2.20	0.038
353.3	0.78	2.26	0.047
359.2	0.79	2.34	0.053
373.4	0.80	2.50	0.071
380.9	0.81	2.63	0.040
391.9	0.82	2.73	0.053
407.4	0.83	2.94	0.044
423.7	0.85	3.20	0.041
442.6	0.87	3.51	0.048
469.5	0.90	3.97	0.050
2.5 mol.kg <sup>-1</sup>			
327.4	0.75	1.97	0.055
333.7	0.76	2.07	0.055
343.7	0.77	2.18	0.057
351.9	0.78	2.29	0.059
360.4	0.79	2.40	0.033
367.4	0.79	2.46	0.033
372.8	0.80	2.54	0.060
374.6	0.80	2.56	0.034
384.1	0.81	2.70	0.032
395.0	0.82	2.88	0.033
408.7	0.84	3.07	0.033
424.4	0.85	3.31	0.036
444.2	0.87	3.64	0.035
465.9	0.89	4.04	0.036
493.9	0.92	4.52	0.037
526.7	0.95	5.20	0.040
549.9	0.98	5.67	0.039
571.0	1.00	5.98	0.041

Table 2: (continued) Experimental melting points of ice VII for 4 mol.kg<sup>-1</sup> of NaCl with standard error  $\sigma_T$  and  $\sigma_P$ .

4 mol.kg <sup>-1</sup>			
$T_m$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_m$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
328.8	0.76	2.19	0.032
339	0.77	2.31	0.050
350.5	0.78	2.45	0.056
372.9	0.8	2.75	0.057
391.2	0.82	3.06	0.053
410.9	0.84	3.3	0.037
440.1	0.87	3.87	0.035
462.6	0.89	4.32	0.036
501.7	0.93	5.12	0.037
550.0	0.98	6.09	0.041

Table 3: Triple point between ice VI - ice VII and liquid coordinates for pure H<sub>2</sub>O and NaCl-H<sub>2</sub>O system.

	$T_t$ (K)	$P_t$ (GPa)
Pure H <sub>2</sub> O (Bridgman, 1937)	354.8	2.19
Pure H <sub>2</sub> O (Datchi et al., 2000)	354.8	2.17
0.01 mol.kg <sup>-1</sup>	352.2	2.16
1 mol.kg <sup>-1</sup>	342.6	2.12
2.5 mol.kg <sup>-1</sup>	334.7	2.09
4 mol.kg <sup>-1</sup>	324.9	2.09

Table 4: Parameters of the quadratic polynomial fit to the liquidus curves of HP ices for different NaCl molalities. Standard deviation of the pressure residuals to the polynomial fit is reported as  $\sigma$ .

ice VI				
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma$ (GPa)
0.01 m	9.27	$-6.99 \cdot 10^{-2}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$	0.023
1.0 m	9.64	$-7.39 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-4}$	0.021
2.5 m	11.36	$-8.64 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	0.012
4.0 m	13.65	-0.10	$2.07 \cdot 10^{-4}$	0.012
ice VII				
0.01 m	-0.13	$-1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$	0.023
1.0 m	1.42	$-6.99 \cdot 10^{-3}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.014
2.5 m	-0.02	$-7.35 \cdot 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$	0.03
4.0 m	0.48	$-2.48 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-5}$	0.034

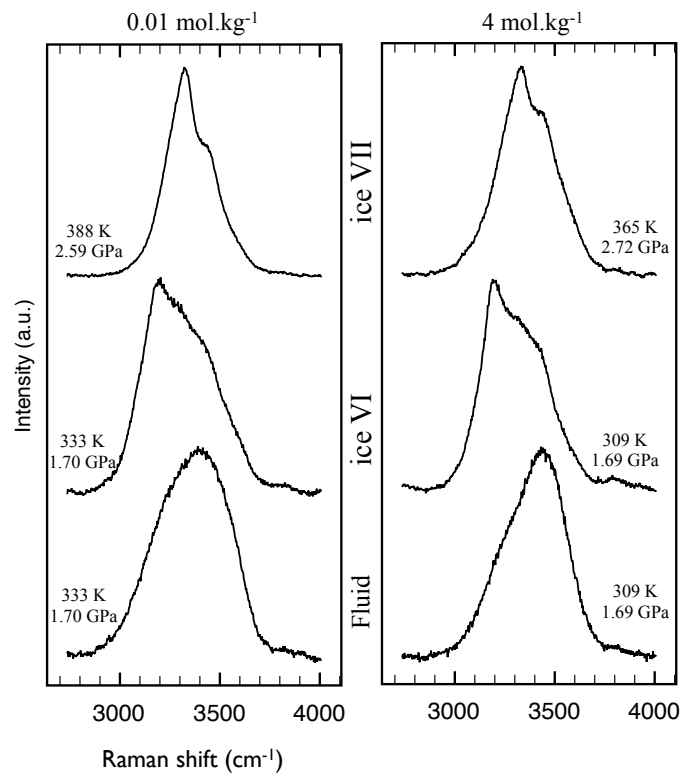


Figure 1: Representative Raman spectra of the OH symmetric stretching band of H<sub>2</sub>O used for phase identification of NaCl aqueous solutions, ice VI and ice VII for molalities of 0.01 mol.kg<sup>-1</sup> and 4 mol.kg<sup>-1</sup>, respectively.



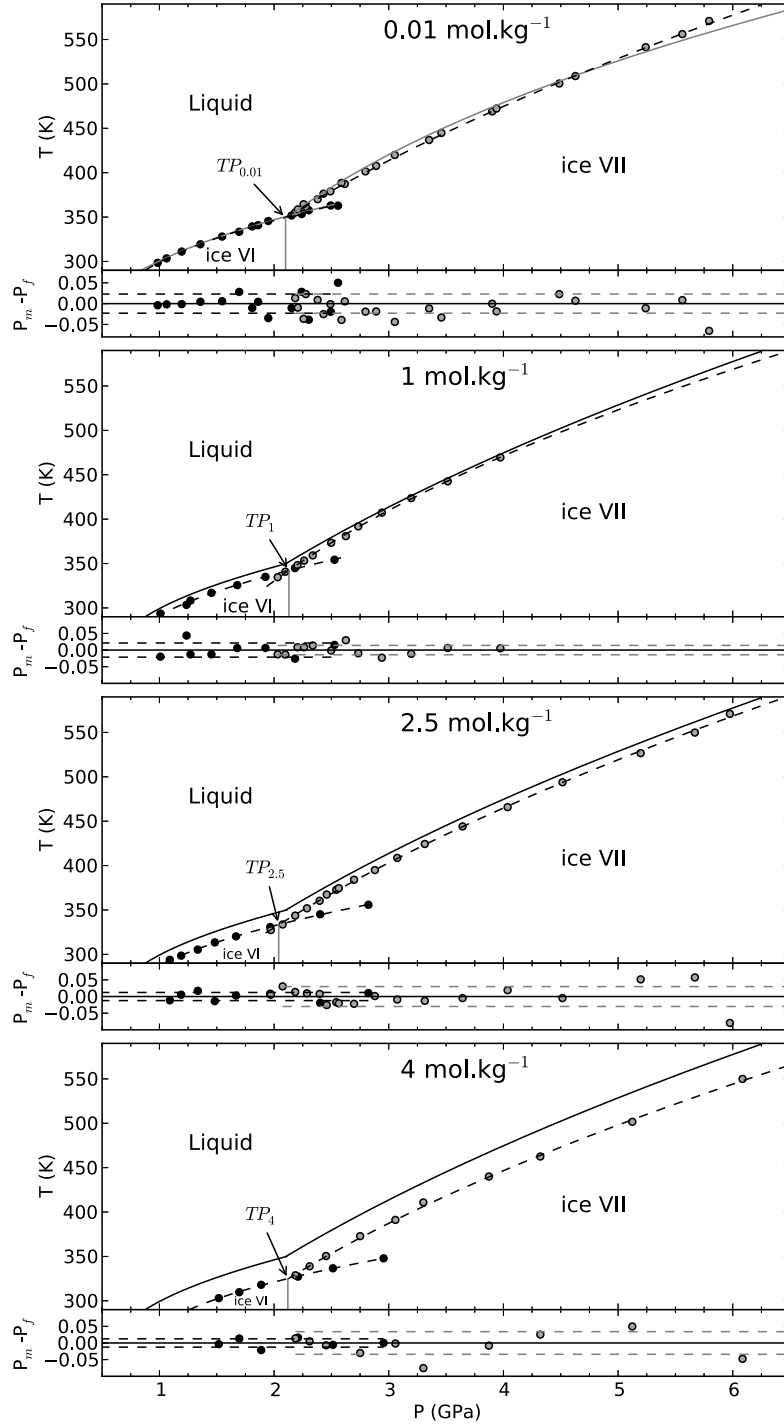


Figure 2: Melting points of ice VI (black circles) and ice VII (gray circles) and melting curves as the best polynomial fit to the data (dashed line) for various NaCl concentrations. The Simon equation for pure H<sub>2</sub>O ice VI and ice VII (gray curve) serves as a reference for the 0.01 mol.kg<sup>-1</sup> NaCl melting curve (Datchi et al., 2000; Choukroun and Grasset, 2007). The 1, 2.5 and 4 mol.kg<sup>-1</sup> melting curves are compared to the melting curve presently measured at 0.01 mol.kg<sup>-1</sup> (black line). Error bars are within symbol size. Residual values  $P_m - P_f$ , with  $P_m$  the measured pressure and  $P_f$  the corresponding predicted pressure are displayed below each graph. The gray dashed line corresponds to the standard error of the fit (table 4).

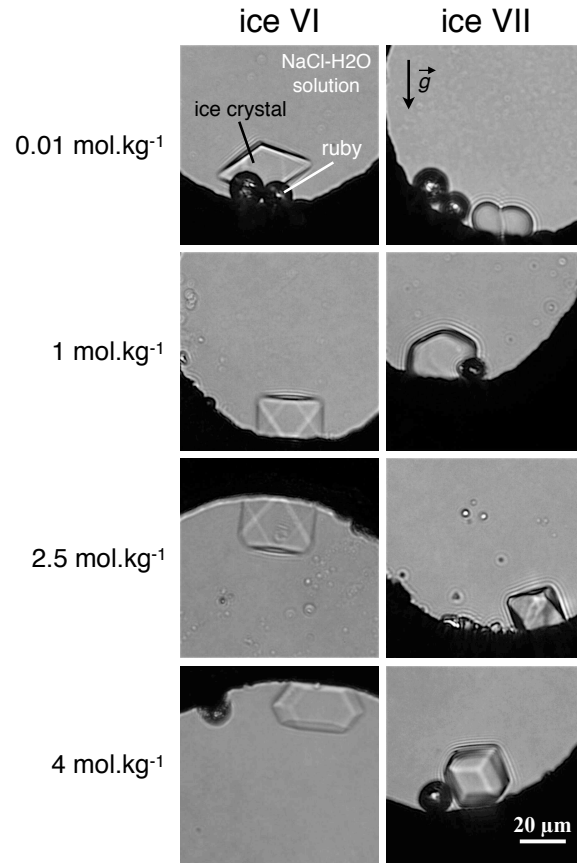


Figure 3: Microphotographs of the interior of the pressure chamber in the DAC at liquidus conditions for ice VI and ice VII, at different NaCl concentrations. Pictures were taken in transmitted light and are oriented with the top corresponding to the top of the DAC and the gravitational acceleration vector  $\vec{g}$  pointing down. The scale is the same for all the microphotographs.

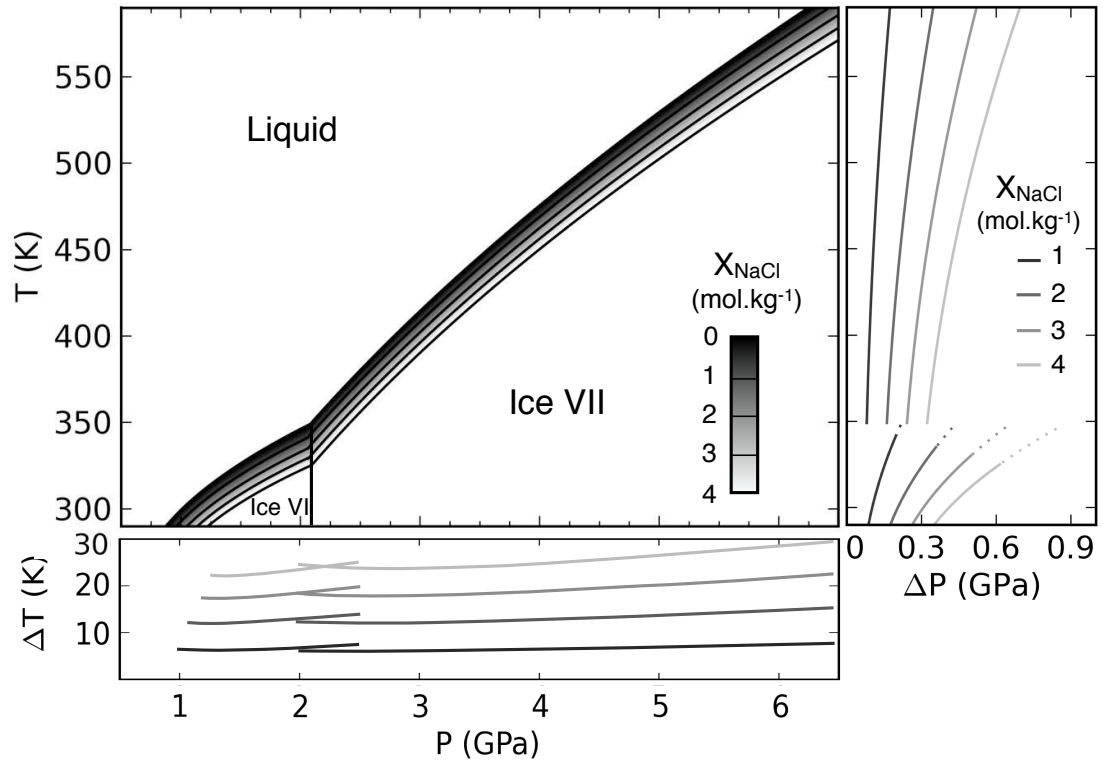


Figure 4: Liquidus curve of NaCl-H<sub>2</sub>O as a function of  $X_{\text{NaCl}}$ . The salinity of the aqueous fluid is depicted in a gray scale. Isohaline lines for 0, 1, 2, 3 and 4 mol.kg<sup>-1</sup> are plotted in black. The graph on the right hand side shows the pressure difference between the melting curve of pure H<sub>2</sub>O and the melting curve vs. temperature as a function of NaCl concentration. Dotted lines refer to the metastable extensions of the liquidus of ice VI above the triple point. The bottom graph represents the temperature difference between the melting curve of pure H<sub>2</sub>O and the melting curve vs. temperature as a function of NaCl concentration.

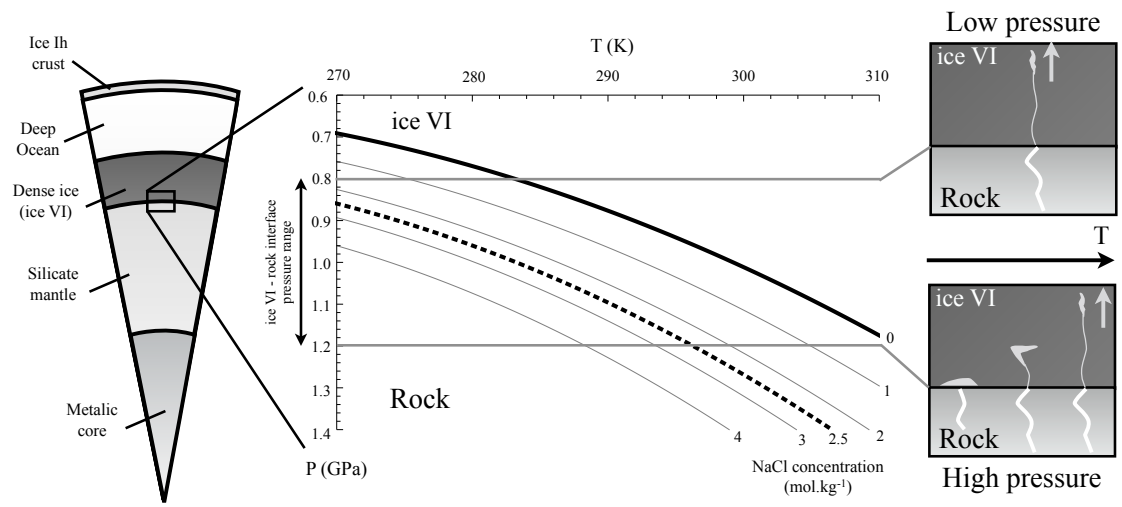


Figure 5: Schematic representation of a large icy moon like Ganymede or Titan (left panel). The liquidus curves for several salt concentrations are represented in the middle panel within the pressure-temperature range of interest for the ice VI-rock boundary in large icy moons (Sohl et al., 2010). The dotted line for  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$  represents the threshold concentration at which the density inversion between the fluid and ice VI takes place, as deduced from our experiments. In the right panel the circulation of NaCl-bearing fluids is schematized for the two pressure limits possibly encountered in large icy moons.

## 3.2 Solidus de la glace VII dans le binaire H<sub>2</sub>O-NaCl

### 3.2.1 Mesure de quelques conditions de solidus

Lors de ce travail de thèse, je me suis également intéressé au solidus de la glace VII, dans le système H<sub>2</sub>O-NaCl afin de compléter l'approche réalisée sur les liquidus et contraindre le comportement du NaCl dissout vis-a-vis de la cristallisation de la glace VII. Une série de mesures a été réalisée pour une concentration de 1 mol.kg<sup>-1</sup> afin de comparer solidus et liquidus. Les méthodes expérimentales appliquées ici sont les mêmes que celles présentées précédemment pour le liquidus, à l'exception de la correction de la dérive instrumentale du spectromètre Raman, réalisée à partir de la raie Raman du silicium à 520.7 cm<sup>-1</sup>, mesurée avant et après chaque spectre de fluorescence des rubis (cf. 2.2.2).

Comme illustré sur la figure 3.1, en partant d'un monocristal de glace VII préalablement isolé, la pression dans la membrane de la CED est augmentée doucement jusqu'à s'approcher le plus possible des conditions où la dernière goutte de fluide cristallise. Lors de la progression de cristallisation, j'ai ainsi observé la croissance et l'évolution de l'habitus des cristaux de glace VII au sein du liquide, mesuré la pression au point proche des conditions du solidus et acquirit les spectres Raman des différentes phases.

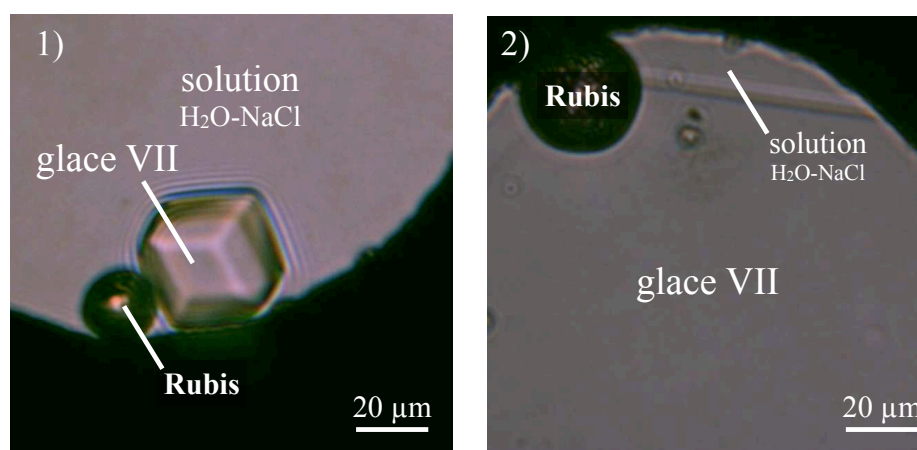


Figure 3.1: Microphotographie de la chambre expérimentale de la CED lors de la cristallisation de la glace VII à 100°C. Le passage de l'étape de 1) à 2) se fait par croissance du monocristal de glace VII lors d'une augmentation de la pression dans la membrane de la CED le long d'un trajet isotherme. L'étape 2), où le fluide est presque totalement cristallisé est considérée comme proche des conditions du solidus, c'est à ces conditions que sont enregistrées les coordonnées P-T du solidus.

Pour la glace VII et pour une concentration du fluide initiale de 1 mol.kg<sup>-1</sup>, le monocristal croît jusqu'à occuper tout le volume expérimental, sans passer par un eutectique avec cristallisation en masse du liquide résiduel. Ceci peut être expliqué par le fait que contrairement aux autres glaces de H<sub>2</sub>O, la glace VII dans le binaire H<sub>2</sub>O-NaCl serait capable d'accepter du NaCl dans sa structure, jusqu'à 7.5 %massique (1.4 mol.kg<sup>-1</sup>) comme suggéré par Frank et al. (2006). Les coordonnées P-T obtenues lors de cette expé-

ence sont représentées dans la figure 3.2 et les données sont représentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Données expérimentales sur le liquidus et le solidus de la glace VII pour une concentration de NaCl de 1 mol.kg<sup>-1</sup>.  $T_L$ ,  $P_L$ ,  $T_S$  et  $P_S$  la température et la pression du liquidus et du solidus, respectivement. Les erreurs standards à  $1\sigma$  sont données par  $\sigma_T$  and  $\sigma_P$ .

Liquidus				Solidus			
$T_L$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_L$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)	$T_S$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_S$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
363.9	0.79	2.78	0.13	372.8	0.80	3.36	0.07
383.8	0.81	2.98	0.09	383.5	0.81	3.58	0.09
394.3	0.82	3.06	0.08	393.7	0.82	2.83	0.07
413.4	0.84	3.14	0.11	414.0	0.84	3.21	0.09
437.1	0.86	3.57	0.09	437.8	0.86	3.66	0.12
454.5	0.88	4.12	0.13	454.6	0.88	4.20	0.07
474.8	0.90	4.44	0.09	473.9	0.90	4.41	0.09
502.8	0.93	5.02	0.14	503.5	0.93	5.07	0.15
535.3	0.96	5.73	0.18	536.3	0.96	5.61	0.13

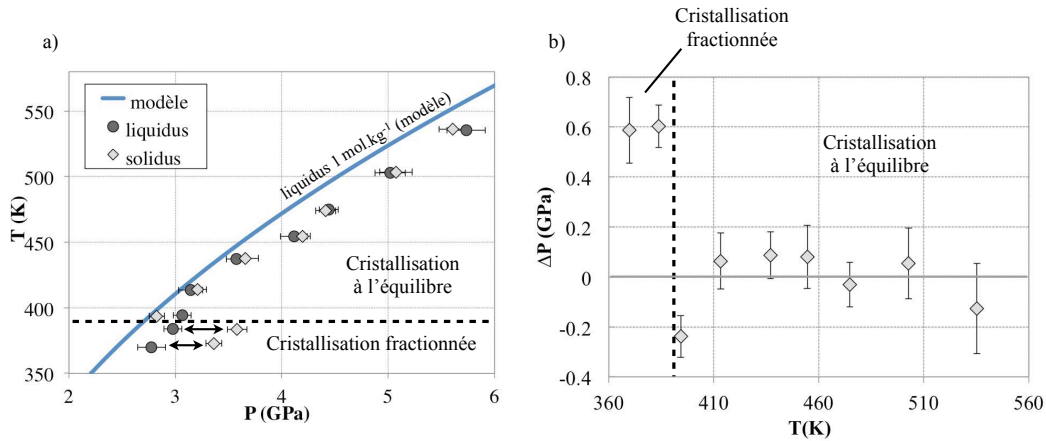


Figure 3.2: a) Solidus de la glace VII pour une concentration de 1 mol.kg<sup>-1</sup>. La courbe en bleu est obtenue à partir du modèle de liquidus donné dans l'équation 4 de l'article dans la section 3.1. b) Différence  $\Delta P = P_s - P_l$  entre la pression du solidus  $P_s$  et la pression du liquidus  $P_l$  mesuré à la même température.

L'écart entre le modèle déterminé dans la section 3.1 et les points de liquidus mesurés est dû à la précision sur la position du réseau du spectromètre Raman mesuré avec la raie Raman du silicium et qui n'a pas la même robustesse que durant les expériences décrites précédemment (cf. 2.2.2). Il est donc important de ne comparer que les points de solidus et de liquidus obtenues durant la même expérience. Ces données montrent un écart relatif entre les pressions de solidus et de liquidus (Figure 3.2-b).

En dessous de 390 K, on observe une nette différence de pression d'environ 0.6 GPa entre le solidus et le liquidus. Cette différence disparaît à plus haute température où les points de solidus et de liquidus sont généralement confondus à l'incertitude près. Ce comportement peut être interprété comme la transition entre un régime de cristallisation fractionné vers un régime de cristallisation à pression et température quasi-constantes, c'est à dire la cristallisation d'une solution solide H<sub>2</sub>O-NaCl très riche en NaCl. Il est

cependant nécessaire de rester prudent sur cette interprétation car les mesures de pression sont significativement translatées par rapport aux modèles dérivés à partir des expériences ne concernant que le liquidus (Figure 3.2,a). Durant la suite de ce travail de thèse il a été observé que les mesures de fluorescence du rubis sont très sensibles aux cycles de compression/décompression dans cette gamme de pression et de température. Ceci peut induire des biais significatifs de mesure de la pression. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures complémentaires qui permettront d'observer le partage du sel entre le fluide et la glace VII en dessous et au dessus de 390 K.

### 3.2.2 Effet de $\text{NaCl}$ sur la structure de la glace VII

La spectroscopie Raman permet d'apporter des informations complémentaires concernant cette possible transition de régime de cristallisation en utilisant les modes d'étirement symétriques O-H entre 3000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la région d'étirement autour de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes de plus basses fréquences d'étirement O-H sont généralement interprétées comme les marqueurs du réseau (ou polymérisation) alors que les bandes à hautes fréquences sont interprétées comme les marqueurs de molécules peu connectées (D'Arrigo, 1981; Lin et al., 2004; Brubach et al., 2005). L'intensité relative de ces différents pics permet de remonter à la représentation statistique de ces populations de molécules à différents degrés de connectivité. Par exemple, il est possible d'observer l'augmentation du nombre de molécules polymérisées au sein de l'eau liquide lors de la surfusion (D'Arrigo, 1981; Brubach et al., 2005) ou à haute pression (Kawamoto et al., 2004) (Figure 3.3).

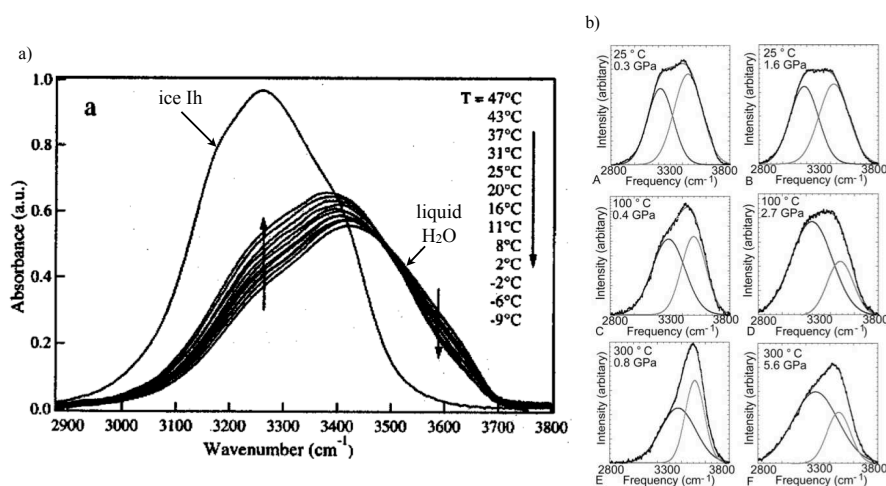


Figure 3.3: a) Spectre infrarouge de la région autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  liquide jusqu'à la surfusion, modifié d'après Brubach et al. (2005). On observe la progressive augmentation de l'intensité des modes de plus basse fréquence au cours du refroidissement. Ceci est interprété par les auteurs comme la progressive augmentation du degré de connectivité des molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  lorsque la température se rapproche du point de fusion b) Spectre Raman de  $\text{H}_2\text{O}$  liquide autour de 3300  $\text{cm}^{-1}$  à différentes températures et à différentes pressions, d'après Kawamoto et al. (2004). On observe que pour une même température les modes de plus basses fréquences augmentent à plus haute pression.

La décroissance d'intensité relative des modes d'étirement symétrique de plus basse fréquence (haute connectivité) peut être alors interprétée comme le signe de la progressive dépolymérisation du réseau de H<sub>2</sub>O. Pour la glace VII, la figure 3.4 montrent la décroissance significative de la bande à 3300 cm<sup>-1</sup> par rapport au palier à 3400 cm<sup>-1</sup> que l'on peut interpréter comme la dépolymérisation de la glace VII au cours de la cristallisation.

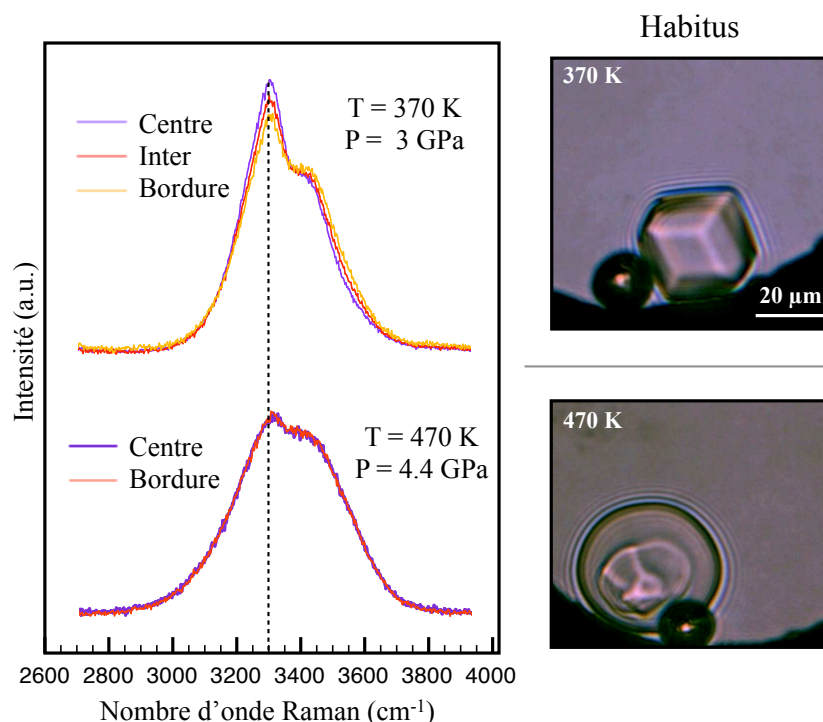


Figure 3.4: Spectre Raman de la région d'étirement symétrique des O-H de cristaux de glace VII à 370 K et 470K. Pour chaque température, des spectres au centre et en bordure du cristal sont superposés. Les photos illustrent les habitus des monocristaux lors de la croissance.

Cette dépolymérisation progressive peut être interprétée comme l'effet du sel sur l'orientation des molécules de H<sub>2</sub>O au sein de la structure de la glace VII. La glace VII de H<sub>2</sub>O pure est dite désordonnée car l'orientation des protons est aléatoire mais toujours orientée dans la direction d'un autre atome d'oxygène, comme l'impose la règle des glaces. Klotz et al. (2009) ont montré que l'incorporation d'ions au sein de la structure de la glace VII est susceptible d'influencer l'orientation générale de la molécule. Ainsi, lorsque des ions Li<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont incorporés dans la structure de la glace VII, la température de transition vers la structure de la glace VIII où l'orientation des protons est ordonnée, n'a pu être observée (Klotz et al., 2009). De plus, Klotz et al. (2009) ont pu montrer qu'à des températures supérieures à 300 K la glace VII dopée au LiCl est un cristal plastique. Dans ce type de cristal moléculaire le centre de masse des molécules forme un réseau cristallin, alors il existe un désordre dynamique de l'orientation des molécules. Dans le cas de la glace VII salée, l'augmentation de température va provoquer une progressive transition vers un désordre dynamique de l'orientation des molécules de H<sub>2</sub>O. Cet effet, dû à la température et aux interactions



électrostatiques créées par les ions incorporés, est à même d'expliquer la dépolymérisation observée par spectroscopie Raman.

La dépolymérisation est progressive du centre vers la bordure pour 370 K. Ceci suggère que de plus en plus de NaCl est incorporé dans la glace VII au fur et à mesure de la cristallisation fractionnée. A cette température, l'habitus cubique du cristal restent toujours visibles lors de sa croissance.

A plus haute température, le spectre Raman de la glace VII présente une bande à 3300 cm<sup>-1</sup> beaucoup moins intense qu'à 370 K et aucune différence n'est discernable entre les spectres enregistrés au centre et en bordure du cristal. De plus, à cette température, le cristal croît sans aucune facette visible comme on peut le voir dans la figure 3.4. Ceci est aussi un indicateur que la cristallisation a lieu à l'équilibre à cette température. La solution de H<sub>2</sub>O-NaCl cristallise en un hydrate de chlorure de sodium possédant des propriétés vibrationnelles similaires à la glace VII.

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre comment le NaCl est à même de modifier les courbes de fusions des glaces VI et VII. De plus, nous avons dérivé un modèle mathématique qui devrait permettre de dériver des modèles de structure interne plus réaliste, prenant en compte l'effet du NaCl sur le champs de stabilité des fluides aqueux et des glaces à haute pression. L'inversion de densité observée pour de fortes concentrations en NaCl supérieures à 2.5 mol.kg<sup>-1</sup> peut aussi permettre la formation de poches de fluide aqueux riche en soluté, en interaction avec le manteau silicaté. De plus, l'influence de la concentration en sel sur la masse volumique est à même de contrôler les possibilités d'échanges de soluté à travers le manteau de glace VI. L'étude préliminaire du solidus de la glace VII permet également de confirmer l'incorporation du NaCl au sein de la glace VII. Elle souligne le besoin d'étude utilisant des méthodes analytiques complémentaires qui permettront de quantifier le partage du sel entre les glaces de haute pression et le fluide aqueux.

## **Chapitre 4**

# **Fractionnement chimique du sel entre le fluide et la glace VI et VII.**

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que NaCl dissout est à même d'influencer les courbes de fusion des glaces de haute pression. Les mesures du solidus de la glace VII, ainsi que la littérature, semblent indiquer que l'incorporation de sel au sein de la structure de la glace VII est possible (Klotz et al., 2009; Frank et al., 2006). Si la solubilité de NaCl au sein de la solution solide glace VII-NaCl est estimée à  $2.4 \pm 0.8$  mol% (Frank et al., 2006), le coefficient de partage entre le fluide salé et la glace VII lors de sa cristallisation reste inconnu. De plus, aucune étude sur l'incorporation des sels au sein de la glace VI n'existe à notre connaissance. La comparaison du partage du sel entre ces deux phases est importante en planétologie dans le cas de manteaux riches en H<sub>2</sub>O composés de ces deux types de glaces de haute pression. Ainsi la solubilité des sels dans ces glaces de haute pression va contrôler la possibilité de transport de ces solutés par convection vers les couches superficiels tel qu'un océan liquide. Il convient alors de déterminer comment les sels dissout se comportent lors de la transition de phase glace VII - glace VI, mais aussi comment le sel dissout est à même de modifier la densité de la glace et donc la convection au sein des manteaux glacés.

C'est donc dans l'optique de déterminer le coefficient de partage des sels entre les glaces de haute pression que nous avons effectué étude expérimentale de l'incorporation de sel au sein des glaces VI et VII en utilisant les techniques de minéralogie analytique *in situ* de fluorescence X et la diffraction des rayon X-source synchrotron. Je présente dans un premier temps les mesures et les arguments en faveur de l'utilisation du sel analogue RbI détectable de manière *in situ* à haute pression par fluorescence-X. Je présente ensuite les différents résultats obtenus ainsi que les implications de ces derniers pour l'intérieur des corps planétaires riches en H<sub>2</sub>O.

## Introduction

La détermination des coefficients de partage à haute pression est souvent réalisée de manière *ex situ*, à partir d'échantillon ayant subi une trempe (Green and Pearson, 1985; Klemme et al., 2002; Frei et al., 2008; Polyakov, 2009; Hayashi et al., 2009; Andrault et al., 2012). Dans le cas des systèmes H<sub>2</sub>O-sel, ce type de méthode n'est pas utilisable à cause de l'instabilité des glaces de haute pression aux conditions standards. Afin d'étudier *in situ* le partage du sel entre les glaces VI et VII et le fluide aqueux salé, nous avons utilisé la fluorescence X. Cette technique couplée avec une source synchrotron et le dispositif CED permet la quantification élémentaire aux conditions thermodynamiques des manteaux glacés planétaires. Elle a déjà été utilisée avec succès pour la quantification *in situ* de la solubilité des minéraux à haute pression et haute température (Sanchez-Valle et al., 2003; Schmidt et al., 2007; Manning et al., 2008; Petitgirard, 2009), mais aussi pour l'étude *in situ* du fractionnement solide-liquide des éléments traces (Skulski et al., 1994) et du partage du Rb et du Sr entre les liquides silicatés et les fluides aqueux (Borchert et al., 2009).

Les expériences de fluorescence X *in situ* à haute pression sont soumises à de nombreuses contraintes expérimentales inhérentes à la CED. Ainsi les enclumes en diamant absorbent une grande partie du rayonnement en dessous de 8 keV. La détection des éléments ayant des raies de fluorescence en dessous de cette énergie est donc difficile. C'est malheureusement le cas des atomes de Na et de Cl dont les raies K $\alpha$  sont situées à respectivement 1 keV et 2.6 keV. Il est donc nécessaire d'utiliser un sel analogue dont les raies de fluorescence caractéristiques sont situées dans la fenêtre de transmission en énergie du diamant.

## 4.1 Choix du sel analogue et courbes de fusion

### 4.1.1 Possibilités de sels analogues

Le choix d'un sel analogue au NaCl est nécessaire pour permettre de bien détecter ces différents éléments dans la glace et dans la phase fluide en CED. Le fractionnement du cation et de l'anion n'étant pas nécessairement le même, il est nécessaire de pouvoir mesurer la concentration des deux ions indépendamment. Nous avons décidé de choisir parmi les halogènes de métaux alcalins afin d'obtenir des propriétés analogues équivalentes aux ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Les rayons ioniques influencent également le partage des ions et notamment le rapport des rayons ioniques entre le cation et l'anion. Comme l'a supposé Klotz et al. (2009), il est possible que le cation et l'anion intègrent la structure de la glace VII au niveau de sites différents selon leur rayon ionique. Dans ce cas, il paraît important de choisir un rapport de rayons ioniques le plus proche possible de celui du NaCl estimé autour de 0.56 afin de conserver cette différence de site d'incorporation. Les rayons ioniques des différents éléments d'intérêt sont indiqués dans le tableau 4.1, ainsi que l'énergie de leurs raies de fluorescence K $\alpha_1$ . Les rapports des rayons ioniques  $R_i$  sont indiqués dans le tableau 4.2.

On constate à partir du tableau 4.1 que seuls le rubidium, le brome ou l'iode possèdent des énergies de

Tableau 4.1: Rayons ioniques et énergies des raies de fluorescence X  $K\alpha_1$  pour les halogènes et les métaux alcalins de numéros atomiques supérieurs ou égaux à ceux du sodium et du chlore. Les rayons ioniques correspondent aux rayons des ions monovalent. Source : Haynes et al. (2012)

Élément	Rayon ionique (Å)	Energie $K\alpha_1$ (keV)
Na	1.02	1.04
K	1.38	3.31
Rb	1.52	13.39
Cl	1.81	2.62
Br	1.96	11.92
I	2.2	28.61

Tableau 4.2: Rapport de rayon ionique  $R_i = \frac{R_+}{R_-}$ , avec  $R_+$  le rayon du cation et  $R_-$  le rayon de l'anion, pour les sels à base d'halogène et de métaux alcalins.

Sel de sodium	$R_i$	Sel de potassium	$R_i$	Sel de rubidium	$R_i$
<b>NaCl</b>	<b>0.56</b>	KCl	0.76	RbCl	0.84
NaBr	0.52	KBr	0.70	RbBr	0.78
NaI	0.46	KI	0.63	RbI	0.69

raies  $K\alpha_1$  suffisamment hautes. Parmi RbBr et RbI qui sont appropriées à nos contraintes expérimentales, RbI possède un rapport plus proche de celui du NaCl que RbBr. C'est donc RbI que nous avons choisi comme analogue de NaCl pour notre mesure de partage du sel entre le fluide aqueux et les glace VI et VII.

#### 4.1.2 Courbes de fusion des glaces VI et VII dans le système $H_2O$ -RbI

Afin de vérifier que le sel de RbI a une influence similaire au NaCl sur la stabilité des glaces, nous avons mesuré les courbes de fusion de la glace VI et de la glace VII pour des concentrations de 0.5 et 1 mol.kg<sup>-1</sup>. Les courbes de fusion ont été déterminées suivant la même méthodologie que celle utilisée dans le cas système  $H_2O$ -NaCl décrite dans le chapitre 2 et 3 de ce manuscrit (Journaux et al., 2013).

Les points de fusion sont reportées dans le tableau 4.3 et représentés dans la figure 4.1, ils sont comparés aux liquidus de  $H_2O$  pur et du système  $H_2O$ -NaCl à 1 mol.kg<sup>-1</sup>.

On peut observer sur la figure 4.1 que les point de liquidus mesurés pour 1 mol.kg<sup>-1</sup> de RbI dissout sont significativement translatés par rapport à la courbe de fusion des glace VI et VII pour  $H_2O$  pur. De plus, ces points de fusion 1 mol.kg<sup>-1</sup> de RbI dissout sont très proche de la courbe de fusion déterminé pour les glace VI et VII pour 1 mol.kg<sup>-1</sup> de NaCl dissout. Ceci correspondant à une diminution de la température de fusion d'environ 10 K par rapport, ou une augmentation de la pression de fusion de plus de 200 MPa par rapport à la glace VI de  $H_2O$  pure. Dans le cas de la glace VII l'augmentation de la pression de fusion est de 150 MPa, ou une diminution de température de fusion d'environ 7K. Ceci nous permet donc de vérifier que

Tableau 4.3: Données expérimentales sur le liquidus de la glace VI et de la glace VII pour une concentration de RbI de 0.5 et 1 mol.kg<sup>-1</sup>.  $T_L$  et  $P_L$  la température et la pression du liquidus, respectivement. Les erreurs standards à  $1\sigma$  sont données par  $\sigma_T$  and  $\sigma_P$ .

Glace VI							
0.5 mol.kg <sup>-1</sup>				1 mol.kg <sup>-1</sup>			
$T_L$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_L$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)	$T_L$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_L$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
304.7	0.73	1.12	0.05	299.1	0.73	1.12	0.05
310.7	0.74	1.16	0.05	309.8	0.74	1.36	0.05
318.1	0.74	1.39	0.06	318.1	0.74	1.48	0.05
330.0	0.76	1.55	0.06	329.2	0.76	1.73	0.05
336.3	0.76	1.74	0.06	338.2	0.77	2.09	0.06
347.3	0.77	2.08	0.06	346.8	0.77	2.26	0.08
				356.5	0.78	2.62	0.06
Glace VII							
0.5 mol.kg <sup>-1</sup>				1 mol.kg <sup>-1</sup>			
$T_L$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_L$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)	$T_L$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P_L$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)
348.0	0.77	2.15	0.06	364.2	0.79	2.38	0.06
363.1	0.79	2.30	0.06	379.0	0.81	2.64	0.06
378.7	0.81	2.57	0.07	393.9	0.82	2.83	0.06
398.9	0.83	2.77	0.06	414.3	0.84	3.15	0.07
423.6	0.85	3.12	0.07	443.3	0.87	3.59	0.07
445.3	0.87	3.47	0.07	474.3	0.90	4.21	0.07
481.3	0.91	4.08	0.08	503.7	0.93	4.75	0.08
534.0	0.96	5.07	0.14	534.6	0.96	5.35	0.09

l'effet du RbI dissout est comparable à l'effet du NaCl sur la stabilité de la structure des glaces VI et VII. Les points de fusion mesurés pour une concentration de 0.5 mol.kg<sup>-1</sup> de RbI dissout sont pour la plupart indiscernables de la courbe de fusion de l'eau pure.

On en déduit que le sel RbI est adapté en tant qu'analogue au NaCl pour l'étude du fractionnement lors de la cristallisation des glaces VI et VII. Son effet sur le champ de stabilité de ces glaces est comparable à celui du NaCl, il possède un rapport de rayon ionique proche de celui du NaCl, et ses deux éléments constitutifs sont adaptés à la détection et quantification par fluorescence au sein de la CED.

## 4.2 Résultats expérimentaux

La méthodologie et la géométrie de l'expérience réalisée sur la ligne ID-27 de l'ESRF est décrite en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Lorsque l'expérience a été amenée proche des conditions du liquidus, des mesures de fluorescence du rubis, de diffraction des rayons X au sein des cristaux de glace et une cartographie de fluorescence X sont réalisées. Lorsque toutes ces mesures ont été effectuées, la pression est soigneusement augmentée à température constante, afin de faire croître le cristal et ainsi diminuer le taux de fusion. Ceci est effectué en contrôlant la taille du cristal grâce à la visée optique amovible présente sur la ligne ID-27. Une fois la taille du cristal choisie, l'expérience est laissée au repos pendant 30 minutes afin que la pression à l'intérieur de la chambre de compression se stabilise. La série de mesures décrite ci-avant est alors répétée, puis la pression est de nouveau augmentée lentement. Ceci permet d'obtenir des données à plusieurs taux de cristallisation pour un palier de température donné. Des acquisitions à plusieurs taux de fusion ont été réalisées à deux paliers de température pour chaque type de glaces et pour chaque

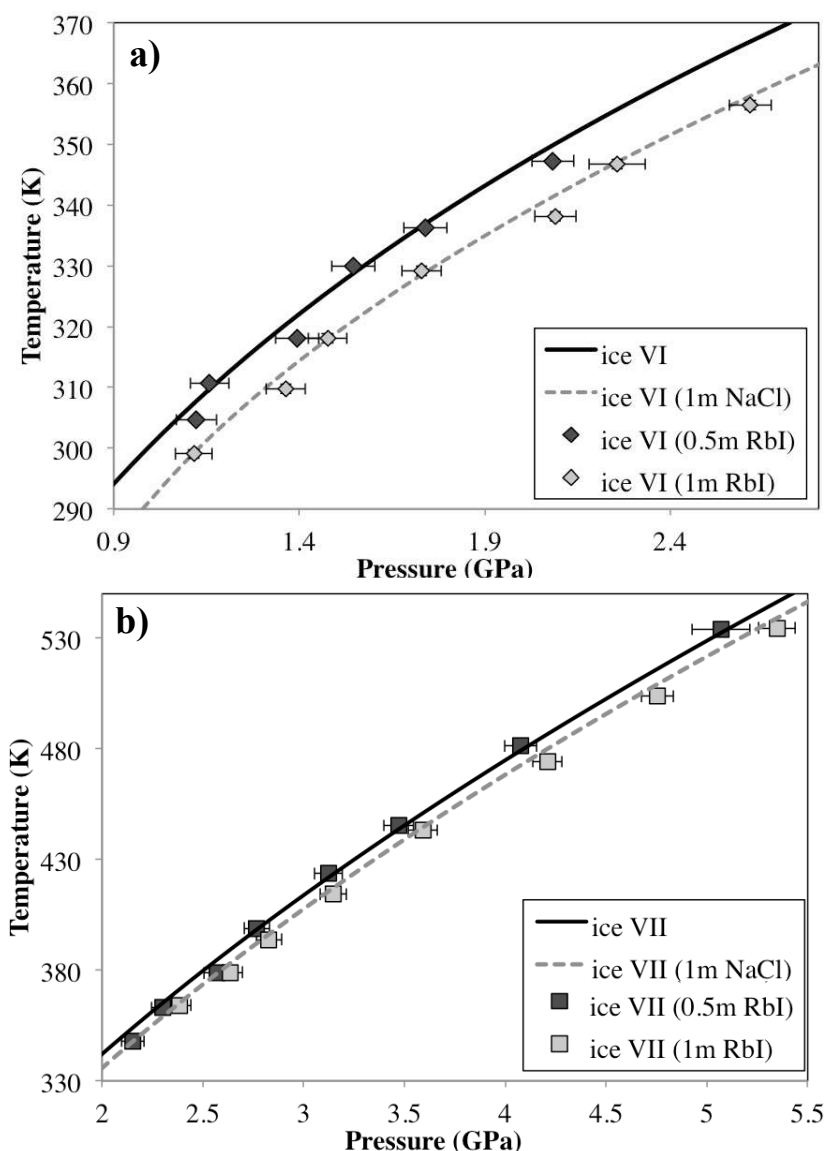


Figure 4.1: Courbes de fusion de la glace VI (a) et de la glace VII (b) pour  $\text{H}_2\text{O}$  pur et  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$  de NaCl dissout d'après le modèle déterminé durant ce travail de thèse (Journaux et al., 2013). Les points de fusion des glaces VI et VII en équilibre avec 0.5 et  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$  de RbI, sont représentés avec leur barre d'erreur en pression. L'erreur sur la température est comprise dans la taille des symboles.

concentration, à environ 300 et 340 K pour la glace VI et à environ 380 K et 440 K pour la glace VII.

#### 4.2.1 Traitement des données et résultat de fluorescence X

##### Modélisation des données de fluorescence X

Le traitement des données de fluorescence a été réalisé à l'aide du logiciel PyMca<sup>1</sup> (Solé et al., 2007). Il permet le traitement par lot des spectres collectés lors des cartographies. La soustraction du fond continu

<sup>1</sup><http://pymca.sourceforge.net/>

est alors toujours réalisée avec la même fonction (fonction strip). PyMca permet également d'ajuster un modèle du signal de fluorescence aux données à partir d'informations sur la géométrie et la composition de la source de la fluorescence X. Un ajustement type des données est représenté dans la figure 4.2.

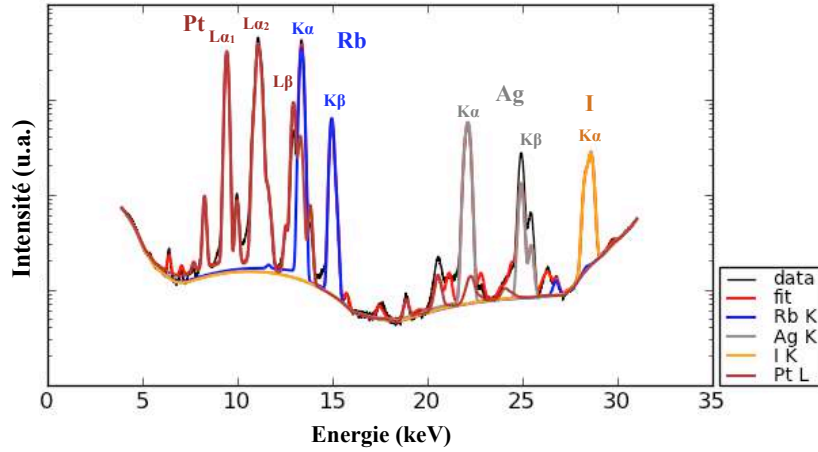


Figure 4.2: Ajustement d'un spectre de fluorescence de fluide  $\text{H}_2\text{O-RbI}$  à  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$  au sein de la CED obtenu avec le logiciel PyMca (Solé et al., 2007). Les raies principales de fluorescence sont libellées pour le platine, le rubidium, l'argent et l'iode.

L'ajustement n'est pas réalisé au delà de 31 keV à cause du signal Compton intense des enclumes diamant autour de 33 keV (Figure 2.18) qui masque notamment la raie  $\text{K}\beta$  de l'iode située à 32.2 keV. On observe que les raies de fluorescence sont bien reproduites par le modèle dans la majorité des cas, notamment pour le doublet  $\text{K}\alpha$  de l'iode. Cependant, on remarque que le signal des raies  $\text{K}\alpha$  du rubidium est légèrement sous-estimé. Ceci est probablement dû au recoupement avec les raies L du platine du joint ne permettant pas de reproduire précisément les intensités. Lors du traitement des données, cette sous-estimation de l'intensité de la raie  $\text{K}\alpha$  du rubidium est systématique dans le fluide comme dans la glace et la détermination des coefficients de partage n'est pas affectée.

Le coefficient de partage  $K_d$ , ou coefficient de Nernst défini par Walter Nernst en 1890 stipule que le rapport de concentration d'un composé  $Z_i$  au sein de deux phases à l'équilibre thermodynamique (ici un solide et un liquide) est une constante (Atkins and De Paula, 2010):

$$K_d^{(s-l)}(Z_i) = \frac{C_{Z_i}(s)}{C_{Z_i}(l)} \quad (4.1)$$

avec  $C_{Z_i}(s)$  la concentration de l'élément  $Z_i$  dans la phase solide et  $C_{Z_i}(l)$  la concentration de l'élément  $Z_i$  dans la phase liquide. Dans le cas du partage entre un solide et un liquide on peut définir deux type de comportement, compatible lorsque  $K_d > 1$  et incompatible lorsque  $K_d < 1$ . Au sein des systèmes géologiques, les variations importantes sur la valeur du coefficient de partage sont généralement observées sur des gammes de pression et de températures beaucoup plus grandes que celles étudiées ici (Wood and Blundy, 2003;



Andraut et al., 2012). On peut donc considérer la valeur générale de  $K_d$  peut ici être considérée comme constante sur l'ensemble des conditions thermodynamiques étudiées. Dans nos expérience, il est possible d'exprimer  $K_d$  directement à partir du rapport des intensités des raies de fluorescence. En effet, l'expression reliant la concentration  $C_{Z_i}$  d'un élément  $Z_i$  et l'intensité de fluorescence  $N(E_x, Z_i)$  d'une raie  $x$  de ce même élément est:

$$N(E_x, Z_i) = N_0 \cdot t \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon(E_x) \cdot A \cdot \sigma_{F,x}(E_0, Z_i) \cdot C_{Z_i} \quad (4.2)$$

avec  $N_0$  le flux de photons incidents,  $t$  le temps d'exposition,  $\Omega$  l'angle solide du détecteur,  $\varepsilon(E_x)$  l'efficacité du détecteur à l'énergie de la raie  $x$ ,  $A$  le terme regroupant l'effet des différents atténuateurs (échantillon, diamant, air) situés entre la source et le détecteur,  $\sigma_{F,x}(E_0, Z_i)$  la section efficace de fluorescence pour la raie  $x$  de l'élément  $Z_i$  pour l'énergie incidente  $E_0$  et  $C_{Z_i}$  la concentration de l'élément  $Z_i$ . Le lecteur intéressé par le détail de cette expression peut se référer à Sanchez-Valle et al. (2003).

Lorsque l'on mesure l'intensité de fluorescence du solide,  $N(E_x, Z_i)_s$ , et du liquide,  $N(E_x, Z_i)_l$ , si le temps d'exposition et la géométrie expérimentale sont conservés, alors le rapport des intensités mesurées peut s'écrire:

$$\frac{N(E_x, Z_i)_s}{N(E_x, Z_i)_l} = \frac{N_0(s) \cdot C_{Z_i}(s)}{N_0(l) \cdot C_{Z_i}(l)} = \frac{N_0(s)}{N_0(l)} \cdot K_d(Z_i) \quad (4.3)$$

avec  $N_0(s)$  et  $N_0(l)$  le nombre de photons incidents par unité de temps lors de l'acquisition dans le solide et le liquide.

Lors de l'acquisition de cartographie, la géométrie expérimentale et le temps d'exposition sont conservés. Cependant le flux de photon délivré par l'anneau de stockage diminue au cours du temps. Ceci est dû à la progressive perte d'énergie des paquets d'électrons provoquée par les chocs avec les molécules d'air résiduelles encore présentes dans l'anneau de stockage sous vide poussé ( $10^{-13}$  bar). Pour des acquisitions longues comme les cartographies, il est nécessaire de corriger la variation du flux de photons incidents. Dans ce cas, l'expression du  $K_d(Z_i)$  devient:

$$K_d(Z_i) = \frac{N(E_x, Z_i)_s \cdot N_0(l)}{N(E_x, Z_i)_l \cdot N_0(s)} \quad (4.4)$$

La variation du flux incident au cours d'une cartographie est relativement faible, de l'ordre de 2%. Cette variation est néanmoins prise en compte lors de la normalisation des intensités de fluorescence.

### Cartographie de fluorescence

Les cartographies de fluorescence X réalisées ont permis d'obtenir des cubes spectraux d'une résolution spatiale de  $5\mu\text{m}$  permettant d'observer la distribution élémentaire au sein des phases présentes dans le volume expérimental.

PyMca permet de visualiser la répartition des intensités et ainsi d'observer l'évolution des concentra-

tions relatives au sein du fluide et des glaces au cours des variations du taux de fusion. Les cartographies contextuelles réalisées ci-après sont basées sur l'intensité mesurée de l'iode. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédente, le doublet  $K\alpha$  du rubidium est pollué par le signal des raies de fluorescence L du platine provenant du joint. La figure 4.3 représente quatre cartographies de l'intensité de fluorescence de l'iode  $N_{I,K\alpha}$  au sein de la chambre de compression lors de la cristallisation de cristaux de glace VI et leur microphotographie associée.

Une des observations principales est qu'il existe un contraste d'intensité des raies de fluorescence entre le liquide ayant un  $N_{I,K\alpha}(l) = 1$  et les cristaux de glace VI. Pour les cartographies 4.3,a,b,d  $N_{I,K\alpha}(s) < 0.1$  et pour le plus petit cristal représenté dans 4.3,c)  $N_{I,K\alpha}(s) < 0.4$ . Ceci illustre que l'iode est préférentiellement concentrée dans le liquide et montre le comportement incompatible du RbI vis à vis de la glace VI. Des gradients d'intensité plus ou moins importants sont visibles sur les bordures des cristaux de glace VI aux endroits où l'on observe la présence de facette sur les microphotographies. Ceci est bien visible sur les figures 4.3 b) et d). Dans la partie centrale du cristal on peut émettre l'hypothèse que le volume entre les deux culasses des enclumes est composé uniquement de glace VI. Cela implique que le signal de fluorescence pris au centre des cristaux n'est pas pollué par celui du fluide. Cette hypothèse est cohérente avec les cartographies a) b) et d) de la figure 4.3, où l'intensité  $N_{I,K\alpha}(s) < 0.1$  est homogène au sein des cristaux de glace VI. L'intensité  $N_{I,K\alpha}(s)$  étant non nulle au centre des cristaux, c'est le signe qu'une certaine quantité d'iode est incorporée au sein de la glace VI. De plus, le fait que des gradients de concentration ne soient pas visibles dans cette partie centrale suggère que le temps caractéristique de diffusion est petit devant le temps d'acquisition des cartographies.

L'homogénéité chimique de la glace VI au cours de la cristallisation fractionnée a été observée à l'aide de la spectroscopie vibrationnelle Raman lors de la détermination des courbes de fusion de la glace VI en présence de RbI dissout (Figure 4.4). Sur la figure 4.4, on observe qu'à un taux de fusion de 15%, le fluide s'est fortement enrichi en sel comme le montre la diminution relative du mode d'étirement symétrique à  $3300\text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle à  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Dubessy et al., 2002; Baumgartner and Bakker, 2008). Les spectres Raman dans la glace VI montrent qu'il n'existe aucune différence observable entre les trois points de mesures au sein du cristal de glace, quelque soit la distance au front de cristallisation. Ainsi, lorsque les microphotographies et l'analyse des cartographies de fluorescence permettent de vérifier que le cristal est en contact avec les deux culasses des enclumes en diamant, la valeur de  $K_d$  peut être calculée à l'aide de l'équation 4.4. En un point donné, si le cristal n'est pas en contact avec les deux culasses des enclumes, du fluide riche en RbI contribue alors au signal de fluorescence. Cet effet est visible lorsque le cristal est trop petit pour toucher les deux culasses des enclumes comme illustré dans la figure 4.3,c. Dans ce cas, la valeur de  $K_d$  déterminée à partir de l'équation 4.4 représentera seulement une contrainte sur la valeur maximum du coefficient de partage.

Dans le cas de la glace VII des exemples de cartographies sont représentés sur la figure 4.5. De manière

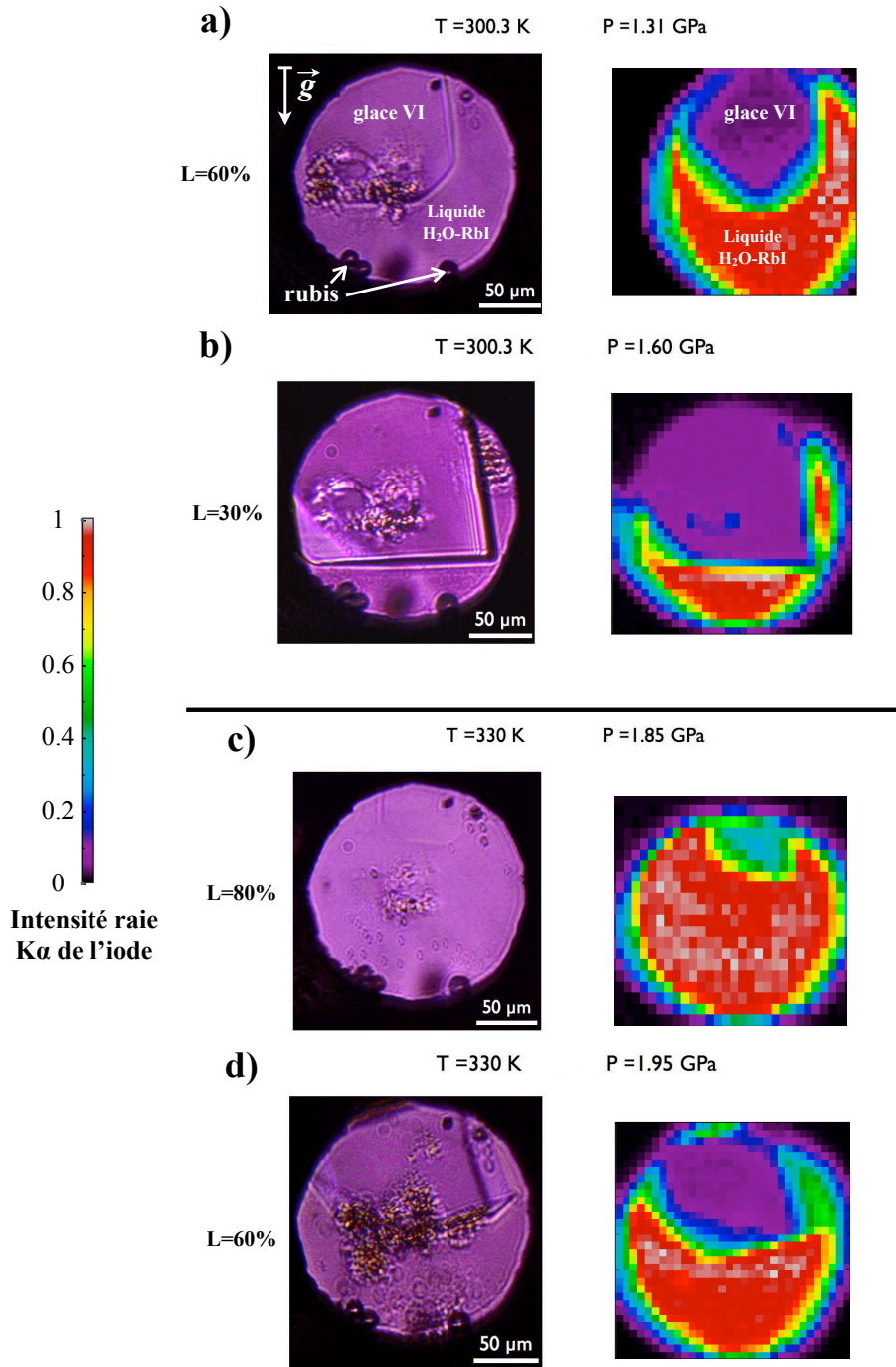


Figure 4.3: Microphotographie en transmission de la chambre de compression lors de la cristallisation de glace VI à 300 K (a et b) et 330 K (c et d), associée à la cartographie de l'intensité fluorescence de la raie  $K\alpha$  de l'iode normalisée  $N_{I,K\alpha}$ . Les taux de fusion  $L$  sont estimés à partir de la méthode des aires (cf. paragraphe 2.3.3). Ces quatre paliers de taux de fusion ont été mesurés pour une concentration initiale de  $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Les microphotographies et les cartographies sont orientées par rapport au vecteur d'accélération gravitationnel  $\vec{g}$  indiqué dans la microphotographie a). Les microtache visibles sur les microphotographies sont localisées sur la surface des diamants et résultent probablement de photoréaction dus aux dépôts d'énergie par le faisceau de rayon X lors des mesures de diffraction X.

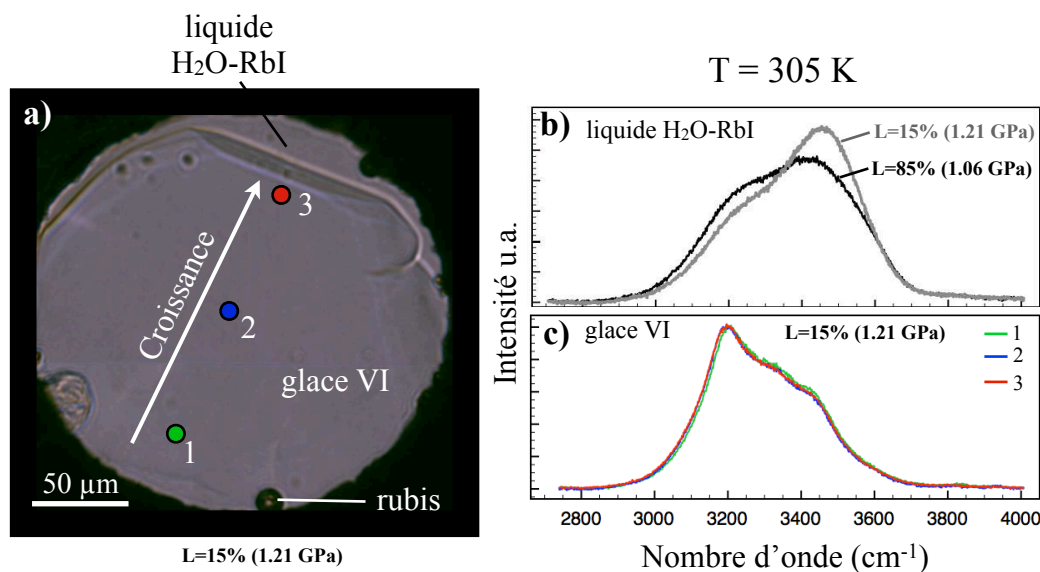


Figure 4.4: a) Microphotographie en transmission de la chambre de compression lors de la cristallisation d'un mono-cristal de glace VI à 305 K (L=15%) à partir d'une solution de RbI à 1 mol.kg<sup>-1</sup>. Le sens de la croissance observé lors de l'expérience est indiqué par une flèche blanche. b) Spectres Raman des bandes d'étirement symétrique des OH de la solution saline pour un taux de fusion (L) de 15% en gris, comparés à un taux de fusion de 85% proche des conditions du liquidus à 1 mol.kg<sup>-1</sup> en noir. c) Spectres acquis au point 1, 2 et 3 indiqués sur la microphotographie. Tous les spectres Raman ont été normalisés à leurs aires en suivant la méthode utilisée lors de l'analyse des inclusions fluides (Dubessy et al., 2002; Baumgartner and Bakker, 2008)

similaire à la glace VI, les valeurs d'intensité de fluorescence de la raie  $K\alpha$  sont plus faible dans la glace VII que dans le fluide, ce qui suggère également l'incompatibilité de RbI vis à vis de la glace VII. Pendant les acquisitions sur la glace VII nous avons observé systématiquement des phénomènes de recristallisation dynamique où la forme des cristaux évolue au cours du temps à pression et température constante. Ainsi, la correspondance entre les microphotographies et les cartographies de fluorescence X est souvent difficile, comme illustré par les cartographies 4.5a,c. Cependant, il est possible d'évaluer si les variations d'intensité observées sur les cartes sont dues à un gradient chimique au sein de la glace VII, ou à une variation de l'épaisseur des cristaux et donc à une contribution du fluide riche en RbI. En effet, comme le montre la figure 4.5,b, les régions d'intensité  $N_{I,K\alpha}$  importante au sein du cristal semblent correspondre à la présence de poches de fluide. De plus, compte tenu des phénomènes de recristallisation dynamique observés, la composition du cristal est probablement toujours à l'équilibre avec celle du fluide. Dans ce cas, on peut considérer que les variations de  $N_{I,K\alpha}$  sont dues aux variations d'épaisseur ou à des mouvements des cristaux. La détermination de la valeur de  $K_d$  en utilisant l'équation 4.4 se fait alors en sélectionnant les intensités de fluorescence les plus faibles au sein des cristaux de glace. Ceci donne, comme dans le cas de la glace VI une contrainte sur la valeur maximum du coefficient de partage de l'iode et du rubidium entre la glace VII et le fluide.

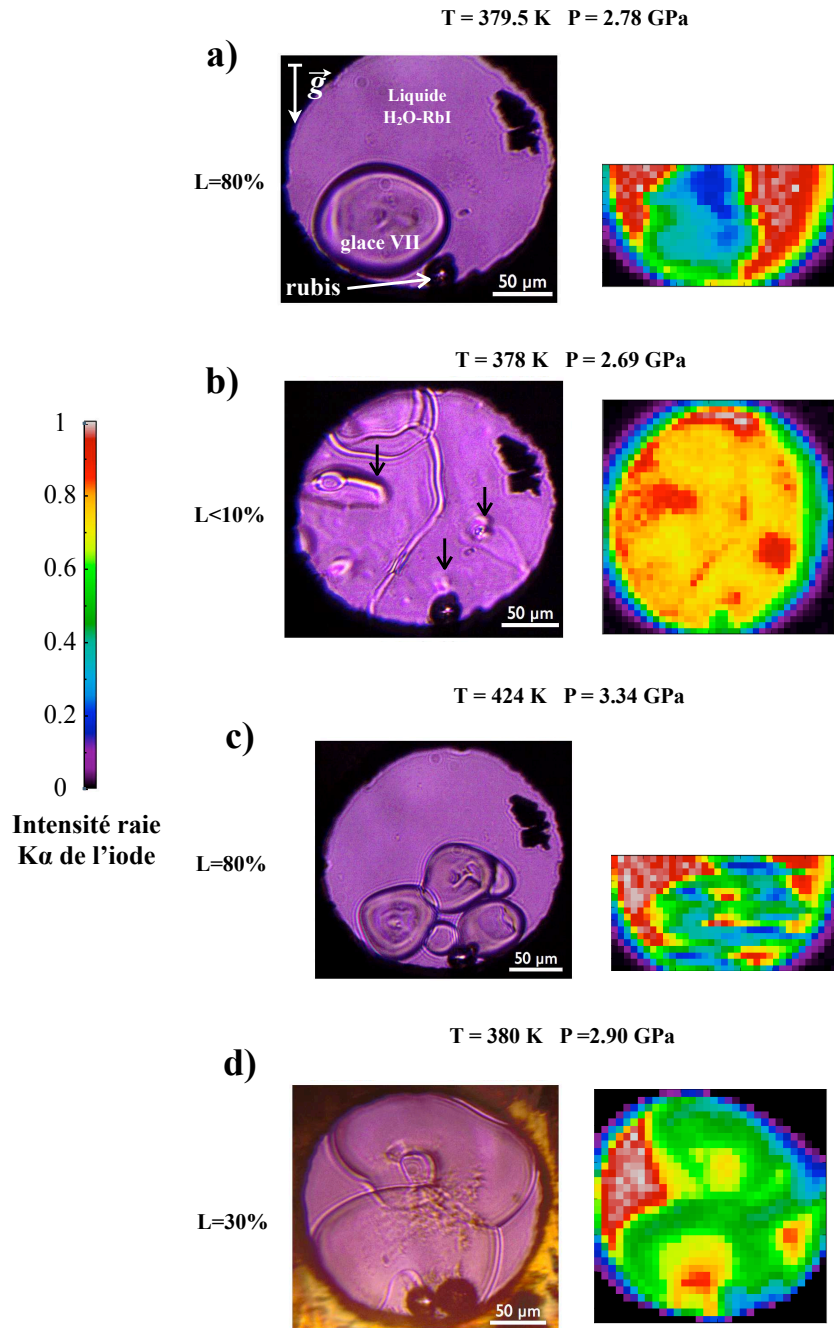


Figure 4.5: Microphotographie en transmission de la chambre de compression lors de la cristallisation de glace VII à 380 K (a,b,d) et 424 K (c) associé à la cartographie de l'intensité fluorescence de la raie  $K\alpha$  de l'iode normalisée  $N_{I,K\alpha}$ . Les taux de fusion L sont estimés à partir de la méthode des aires (cf. paragraphe 2.3.3). Les microphotographie et les cartographies sont orientées par rapport au vecteur d'accélération gravitationnel  $\vec{g}$  indiqué dans la microphotographie a). Les flèches noirs dans la microphotographie b) montrent la position de poches de liquide.

### Détermination des coefficients de partage

A partir des cartographies, des pixels représentatifs du signal de fluorescence de la glace et du fluide sont sélectionnés (Figure 4.6). Les intensités des spectres individuels de chaque pixels sont sommées, puis celles-ci sont normalisées au nombre de pixels. Le coefficient de partage  $K_d$  est ensuite déterminé à partir de ces intensités et du flux de photons incident enregistré par la chambre de ionisation selon la formule 4.4. Les coefficients de partage de l'iode et du rubidium entre les glaces de haute pression et le fluide sont indiqués dans le tableau 4.4 pour la glace VI et dans le tableau 4.5 pour la glace VII.

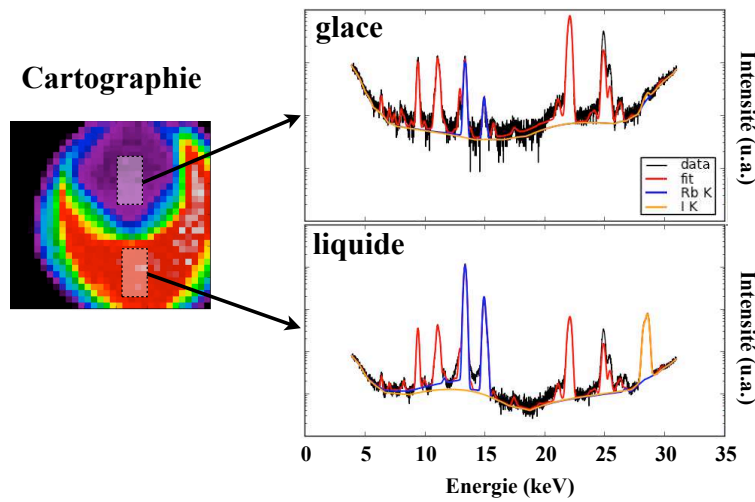


Figure 4.6: Principe de sélection des zones d'intérêt pour la sommation des spectres de fluorescence. Les spectres sommés représentés à droite sont normalisés au nombre de pixels sélectionnés.

Tableau 4.4: Coefficients de partage de l'iode  $K_d(\text{I})$  et du rubidium  $K_d(\text{Rb})$  entre la glace VI et la solution de  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{RbI}$  calculés à différentes pressions et températures  $P$  et  $T$ , respectivement. Les erreurs standards à  $1\sigma$  sont données par  $\sigma_T$ , et  $\sigma_P$  et  $\sigma_{K_d}$ . L'incertitude sur la valeur du taux de fusion  $L$  est de  $\pm 10\%$ . Les taux de fusion marqués d'un signe \* correspondent à des mesures où le cristal n'est pas en contact avec les deux culasses des enclumes, les valeurs déterminées représentent alors une valeur maximum de  $K_d$ .

0.5 mol.kg <sup>-1</sup>							
L (% fusion)	$T$ (K)	$\sigma_T$ (K)	$P$ (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)	$K_d(\text{I})$	$K_d(\text{Rb})$	$\sigma_{K_d}$
30	311.3	0.7	1.60	0.05	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
* 50	311.2	0.7	1.46	0.04	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$
* 90	306.3	0.7	1.37	0.04	$4.5 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$
30	349.2	0.8	2.39	0.05	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
* 70	349.0	0.8	2.29	0.04	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
* 80	349.2	0.8	2.25	0.05	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
1 mol.kg <sup>-1</sup>							
30	300.3	0.7	1.60	0.05	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
60	300.3	0.7	1.31	0.05	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$
70	300.7	0.7	1.24	0.03	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
40	330.0	0.8	2.16	0.06	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
60	330.0	0.8	1.98	0.05	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
* 80	330.0	0.8	1.85	0.03	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$

Tableau 4.5: Coefficients de partage de l'iode  $K_d(\text{I})$  et du rubidium  $K_d(\text{Rb})$  entre la glace VII et la solution de  $\text{H}_2\text{O}-\text{RbI}$ . Voir la légende du tableau 4.4 pour les détails de présentation des données.

0.5 mol.kg <sup>-1</sup>							
L (% fusion)	T (K)	$\sigma_T$ (K)	P (GPa)	$\sigma_P$ (GPa)	$K_d(\text{I})$	$K_d(\text{Rb})$	$\sigma_{K_d}$
* 20	378.6	0.8	2.78	0.06	0.54	0.74	$2.16 \cdot 10^{-1}$
* 60	378.4	0.8	2.67	0.05	0.57	0.54	$2.26 \cdot 10^{-1}$
70	379.5	0.8	2.78	0.04	0.10	0.11	$4.08 \cdot 10^{-2}$
* 20	423.1	0.8	3.36	0.07	0.75	0.77	$2.98 \cdot 10^{-1}$
80	423.7	0.9	3.39	0.05	0.12	0.13	$4.96 \cdot 10^{-2}$
1 mol.kg <sup>-1</sup>							
* 30	379.7	0.8	2.98	0.05	0.42	0.37	$1.67 \cdot 10^{-1}$
* 70	379.7	0.8	2.82	0.05	0.36	0.39	$1.43 \cdot 10^{-1}$
* 60	444.9	0.9	3.84	0.05	0.23	0.22	$9.28 \cdot 10^{-2}$

Dans les deux cas de la glace VI et de la glace VII, on peut observer que les coefficients de partage déterminé pour l'iode  $K_d(\text{I})$  et pour le rubidium  $K_d(\text{Rb})$  sont similaires à l'incertitude  $\sigma_{K_d}$  près. L'incorporation de RbI au sein des structures des glaces VI et VII se fait donc dans des proportions stoechiométriques, très probablement afin de conserver l'électroneutralité des solutions solide  $\text{H}_2\text{O}-\text{RbI}$  formées.

Nous avons vu que la mesure de l'intensité du doublet  $K\alpha$  du rubidium est polluée par le signal provenant des raies L du platine, alors que le doublet  $K\alpha$  de l'iode est parfaitement reproduit par le modèle du spectre de fluorescence (Figure 4.2). Etant donné la bonne correspondance entre les fractionnements élémentaires mesurés de l'iode et du rubidium, et la plus grande robustesse de la mesure des intensités de l'iode, nous avons considéré que les valeurs de  $K_d(\text{I})$  sont a priori déterminés plus précisément et sont donc représentatifs du coefficient de partage  $K_d$  du RbI au sein de la structure des glaces VI et VII. Ce sont donc les  $K_d(\text{I})$  qui sont utilisés pour la suite du traitement et de l'interprétation des données de cette expérience.

La figure 4.7 représente coefficient  $K_d$  obtenus pour le partage du RbI entre les glaces de haute pression et le fluide aqueux en fonction de la température et pour des concentrations de solution initiale de 0.5 mol.kg<sup>-1</sup> et 1 mol.kg<sup>-1</sup>. Pour la glace VI, les coefficients de partage du RbI déterminés de manière robuste, lorsque l'épaisseur du cristal est suffisante pour toucher les deux enclumes, montrent un très bon accord sur l'ensemble du champs de température étudié. La valeur du coefficient de partage de la glace VI, obtenue en faisant la moyenne des  $K_d(\text{I})$  déterminés de manière robuste est estimée à  $K_d^{(\text{VI}-L)}(\text{RbI}) = 5.1(\pm 2.1) \cdot 10^{-3}$ . Cette valeur du coefficient de partage est cohérente avec les erreurs sur les valeurs de  $K_d$  mesurées sur l'ensemble du champ de température étudié dans le cas de la glace VI comme illustré dans la figure 4.7,a.

La cristallisation dynamique de la glace VII ne nous a permis d'obtenir que deux mesures robustes du coefficient de partage (Figure 4.5,a,c). La valeur générale du coefficient de partage du RbI entre la glace VII et le fluide est estimée à  $K_d^{(\text{VII}-L)}(\text{RbI}) = 0.11 \pm 0.05$  et reste cohérente avec les barres d'erreur des mesures de la valeur de  $K_d$  et des contraintes sur la valeur maximale, toutes supérieures à 0.11.

Ces mesures nous permettent donc de mettre en évidence la forte différence comportement du RbI vis à vis des deux types de glaces de haute pression étudié ici. La valeur du coefficient de partage du RbI entre

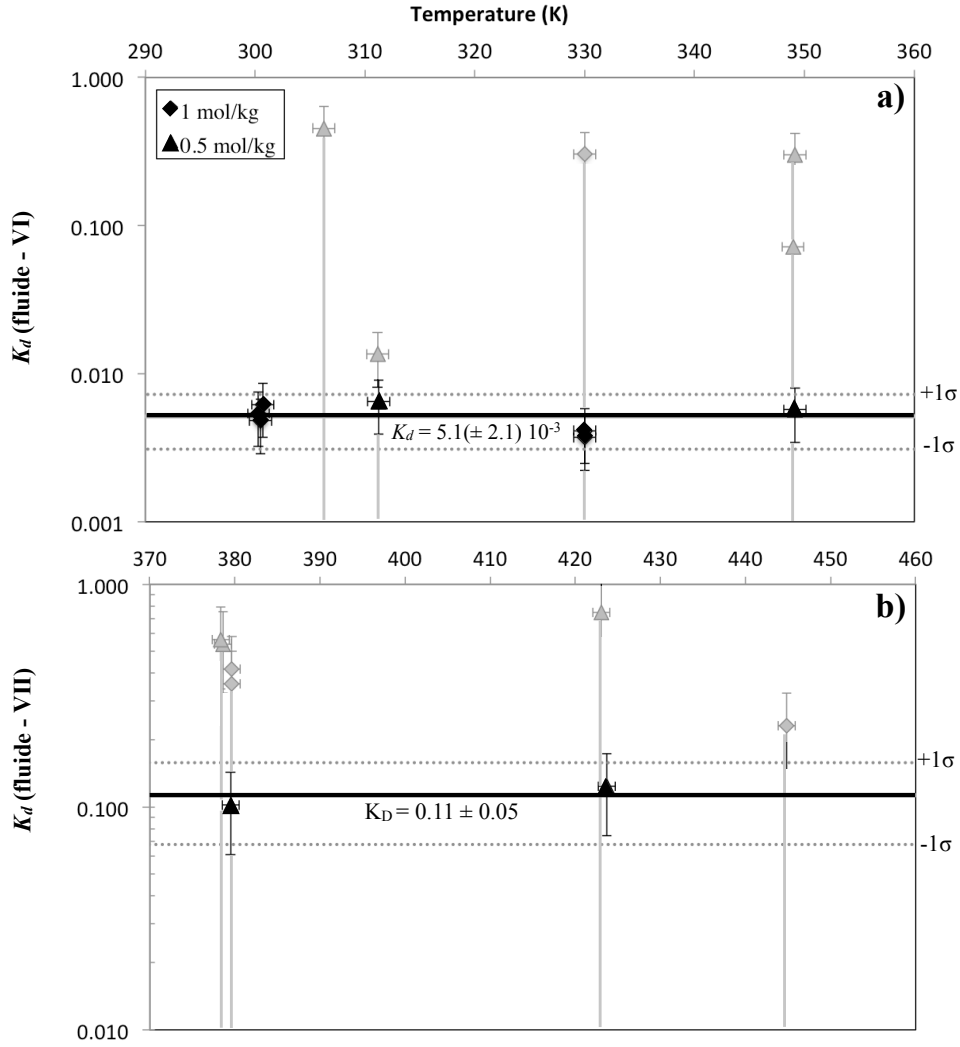


Figure 4.7: Coefficients de partage de l'iode déterminés pour les glaces VI (a) et VII (b). Les données en gris clair sont les valeurs maximum calculées lorsque l'épaisseur des cristaux de glace est insuffisante pour toucher les deux culasses des enclumes, signalé par le signe \* dans les tableaux 4.4 et 4.5. Les données en gris sombre représentent les  $K_d(I)$  déterminés de manière robuste. Les noir gris horizontaux représentent la moyenne des valeurs de  $K_d$ . Les traits en pointillés gris représentent les bornes de l'incertitude à  $\pm 1\sigma$  sur la valeur de  $K_d$ .

la glace VI et la glace VII peut être dérivé à partir des coefficients de partage entre la glace VI et le liquide et le coefficient de partage entre la glace VII et le liquide:

$$K_d^{(VI-VII)}(RbI) = \frac{K_d^{(VI-L)}(RbI)}{K_d^{(VII-L)}(RbI)} = 4.5(\pm 2.7) \cdot 10^{-2} \quad (4.5)$$

Dans les deux cas le RbI est incompatible mais la valeur du coefficient de partage entre la glace VI et le fluide est environ 20 fois plus faible que dans le cas du partage du RbI entre la glace VII et le fluide aqueux. On peut donc s'attendre à observer des exsolutions de sel lors de la transition de phase glace VII  $\rightarrow$  glace VI.



Afin d'illustrer ceci et à partir des coefficients de partage de RbI entre le fluide aqueux et les glaces VI et VII, il est alors possible de construire une fraction du diagramme de phase du système  $\text{H}_2\text{O}$ -RbI dans la gamme de concentration étudiée. En faisant l'hypothèse que la concentration du fluide et du cristal sont toujours à l'équilibre, ce qui est justifié par la diffusion et les phénomènes de recristallisation dynamique observés, la concentration du solide à l'équilibre avec le fluide au liquidus est donnée par la formule:

$$C_s = C_l \cdot K_d \quad (4.6)$$

avec  $C_s$  la concentration du solide (ici le solidus),  $C_l$  la concentration du liquide (ici le liquidus). Ainsi, en utilisant les données de liquidus décrites en début de chapitre (tableau 4.3), on peut obtenir le diagramme de phase à pression constante peut être construit comme illustré sur la figure 1.3. Les points à 0.5 et 1  $\text{mol.kg}^{-1}$  correspondent aux données de liquidus (tableau 4.3) et aux concentrations du solidus associées, calculées à partir de l'équation 4.6. Les températures de fusion pour les glaces VI et VII pures à 1.1 et 3.1 GPa ont été calculées à partir du modèle de fusion déterminé dans le chapitre 3 de ce manuscrit (Journaux et al., 2013).

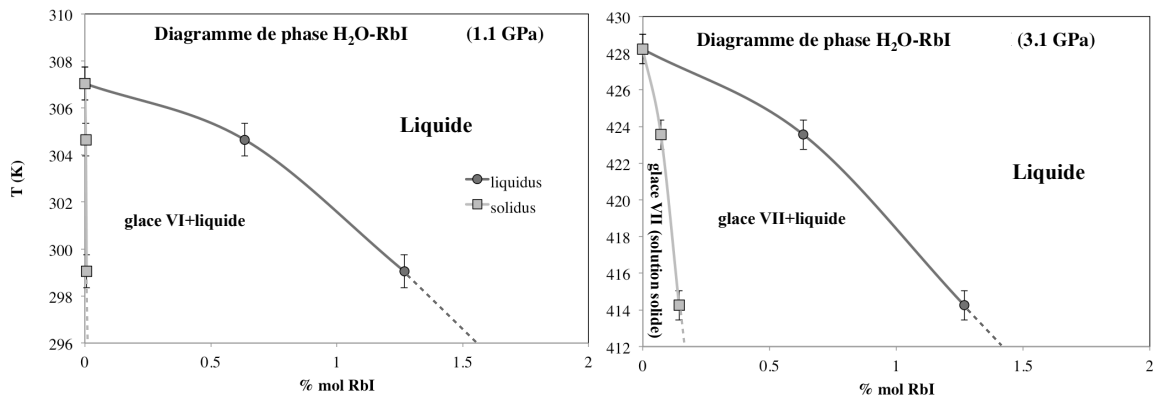


Figure 4.8: Diagramme de phase du système  $\text{H}_2\text{O}$ -RbI à 1.1 GPa et à 3.1 GPa. Les courbes grise et en pointillés montre l'extrapolation des courbes de liquidus et de solidus.

Ces diagrammes nous montrent qu'une quantité non négligeable de sel RbI est capable d'incorporer la structure de ces glaces de haute pression notamment dans le cas de la glace VII où  $K_d$  est estimé à environ  $0.11 \pm 0.05$ . Par comparaison, le coefficient de partage du NaCl au sein de la glace Ih dont la valeur est estimée entre  $2.7 \cdot 10^{-3}$  et  $3.2(\pm 0.2) \cdot 10^{-3}$  (Gross et al., 1977, 1987). Ainsi, la glace VII est capable d'incorporer des quantités de sel largement supérieures que la glace Ih de basse pression. Pour la glace VI, si le partage du RbI entre le fluide et la glace n'est pas nul, il reste beaucoup plus faible que dans le cas de la glace VII et du même ordre de grandeur que celui du NaCl vis à vis de la glace Ih, même si légèrement plus important. Les diagrammes de phase (Figure 1.3) où la courbe de solidus de la glace VI garde une concentration très proche de  $\text{H}_2\text{O}$  pure alors que le solidus de la glace VII montre de manière beaucoup plus

marquée l'existence de la solution solide avec le RbI. Ainsi à 3.1 GPa et 414 K, une solution aqueuse de 1.3 % molaire de RbI ( $1 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) cristallise en glace VII composé à environ 0.14% molaire de RbI. Pour une concentration de fluide similaire, à 1.1 GPa et 299 K la glace VI cristallise alors avec une concentration beaucoup plus faible de 0.006% molaire de RbI.

Les données de fractionnement de RbI peuvent être généralisées à d'autres sels et notamment à NaCl grâce à un modèle de fractionnement en fonction de la différence de rayon ionique et du module d'Young du site d'incorporation (en inclusion ou en substitution) développé par Brice (1975) et appliqué au partage des terres rares et d'autres cations entre les minéraux silicatés et les liquides silicatés et (Wood and Blundy, 1997, 2001). Ces calculs de généralisation n'ont pas été réalisés durant ce travail de thèse, mais constituent la suite logique de ce travail expérimental.

#### 4.2.2 Résultat des mesures de diffraction des rayons X

Les volumes des glaces VI et VII enrichies en sel ont été obtenues à partir des diffractogrammes acquis à différentes conditions de pression et de température. Afin de pouvoir observer l'effet du sel incorporé il est nécessaire de connaître le volume des glaces de  $\text{H}_2\text{O}$  pures aux mêmes conditions thermodynamiques. Comme décrit dans le chapitre 1 de cette thèse, il n'existe pas à notre connaissance d'équation d'état thermique de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$ , mais uniquement des mesures isothermes (Gaffney and Ahrens, 1980; Shaw, 1986; Gagnon et al., 1990; Tchijov et al., 1997) et une équation thermique de la glace VI de  $\text{D}_2\text{O}$  (Fortes et al., 2012). Dans le cas de la glace VII, l'équation d'état thermique généralement utilisée dans les modèles de structure interne des planètes riches en  $\text{H}_2\text{O}$  (Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010; Zeng and Sasselov, 2013) est celle de Fei et al. (1993), revue par Frank et al. (2004). Cette équation d'état thermique a été ajustée sur des données acquises à des pressions supérieures à 7 GPa, son l'extrapolation aux conditions du liquidus entre 2.5 et 4 GPa de notre étude est trop imprécise.

Durant ce travail de thèse, il a donc été décidé d'acquérir de nouvelles données sur les volumes de glace VI et VII de  $\text{H}_2\text{O}$  entre 300 K et 450 K et 0.8 et 10 GPa afin de dériver des équations d'état thermiques pertinentes pour nos données sur les glaces VI et VII enrichies en RbI. Une expérience de mesure des volumes des glaces VI et VII utilisant la diffraction des rayons X avec source synchrotron a été réalisée en juin 2013 sur la ligne de lumière ID-09 de l'ESRF, en collaboration avec Lucile Bezacier (ESRF). Les données ont été ajustées avec une équation d'état de Birch-Murnaghan du second ordre (Birch, 1978) avec le formalisme décrit par Angel (2000) pour la partie thermique. Le détail du traitement et de l'analyse de ces données est disponible dans la version préliminaire de l'article qui sera soumis à *The Journal of Chemical Physics* (Annexe).

La différences des volumes des glaces salées et des volumes calculés à partir des équations d'état des glaces VI et VII pures de  $\text{H}_2\text{O}$  sont présentés dans le tableau 4.6 pour la glace VI et dans le tableau 4.7 pour la glace VII (colonne  $\frac{\Delta V}{V}$ ). On peut constater que dans le cas de la glace VI et de la glace VII, les volumes

des glaces enrichies en RbI sont systématiquement supérieures au volume des phases pures de l'ordre de 1%. L'incorporation de RbI au sein des structures des glaces VI et VII va donc augmenter le volume de maille de ces glaces, comme cela a été observé par Klotz et al. (2009) pour le LiCl et contrairement aux observations de Frank et al. (2006) pour le NaCl. L'effet est très important pour la glace VI, les concentration en RbI sont beaucoup plus faibles que dans le cas de la glace VII alors que l'augmentation de volume est d'amplitude similaire.

Pour les variations de masse volumique, deux effets opposés entrent en jeu, à savoir, l'augmentation de volume due à l'incorporation du RbI dans la structure des glaces et l'augmentation de la densité due à la masse molaire du RbI ( $212.4 \text{ g.mol}^{-1}$ ), beaucoup plus importante que la masse molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ). A partir de la concentration de départ dans le fluide aqueux  $C_i$ , du taux de fusion  $L$  et du coefficient de partage, nous avons calculé la valeur de la concentration en RbI au sein de la glace. Ceci permet *in fine* d'obtenir la masse volumique. Ainsi, en faisant l'hypothèse que le fluide et de cristal sont toujours à l'équilibre, ce qui est justifié par l'homogénéité chimique observée dans la glace VI et les phénomènes de recristallisation dynamique observés pour la glace VII, un bilan de masse au sein de la chambre de compression permet de calculer la concentration en RbI du volume cristallisé  $C_s(\text{RbI})$ :

$$C_s(\text{RbI}) = 1 - \frac{C_i(\text{RbI})}{l + (1 - l) \cdot K_d(\text{RbI})} \quad (4.7)$$

avec  $l$  la valeur du taux de fusion  $L$  normalisé à 1. Les concentrations de RbI calculées au sein des glaces sous forme de fraction molaire, indiquées dans les tableaux 4.6 et 4.7, ont permis de calculer une valeur de la masse volumique  $\rho$  des glaces VI et VII de  $\text{H}_2\text{O}$  pur et enrichies en RbI tel que :

$$\rho = \frac{n \cdot M}{V \cdot N_A} \quad (4.8)$$

avec  $n$  la multiplicité de la maille,  $M$  la masse molaire,  $V$  le volume de maille et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. La masse volumique des glaces pures est calculée avec la masse molaire de  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour les glaces enrichies en RbI la masse molaire est calculé en fonction de la fraction molaire de RbI incorporé dans la structure tel que  $M_{\text{H}_2\text{O-RbI}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1 - C_s) + M_{\text{RbI}} \cdot C_s$ . La différence avec les masses volumiques des glaces de  $\text{H}_2\text{O}$  pure  $\Delta\rho$  est donnée dans les tableau 4.6 et 4.7 et illustrée dans la figure 4.9.

Dans le cas de la glace VI les concentration de RbI sont très faibles et l'effet d'augmentation de volume de la structure lors de l'incorporation est le plus visible. En effet, les masses volumiques de la glace VI enrichie en sel restent significativement inférieures à celle de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$  pour tous les points de mesure.

Dans la glace VII, pour des concentrations faibles de RbI ( $<0.1 \text{ mol\%}$ ) la masse volumique de la glace VII salée est inférieure à celle de la glace VII de  $\text{H}_2\text{O}$ . A des concentrations supérieures une inversion de densité est observée et la glace formant une solution solide avec le RbI devient significativement plus dense

Tableau 4.6: Paramètres de mailles, volume et densité de la glace VI. Avec  $L$  le taux de fusion,  $T$  la température,  $P$  la pression,  $a$  et  $c$  les paramètres de la maille de la glace VI,  $V_{VI}(\text{H}_2\text{O-RbI})$  le volume de la maille cristallographique de la glace enrichie en RbI,  $V_{VI}(\text{H}_2\text{O})$  le volume de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$  pur, déterminé aux mêmes conditions de pression et de température avec l'équation d'état thermique de Bezacier et al.(in prep.)  $\frac{\Delta V}{V}$  variation relative de volume en % entre le volume de la glace salée et de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho_{VI}(\text{H}_2\text{O-RbI})$  la masse volumique de la glace VI enrichie en RbI,  $\rho_{VI}(P, T)$  la masse volumique de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\Delta\rho = \rho_{VI}(\text{H}_2\text{O-RbI}) - \rho_{VI}$ .

L (%)	$T$ (K)	$P$ (GPa)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V_{VI}(\text{H}_2\text{O-RbI})$ (Å <sup>3</sup> )	0.5 mol.kg <sup>-1</sup>		Fraction molaire RbI	$\rho_{VI}(\text{H}_2\text{O-RbI})$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{VI}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
						$V_{VI}(\text{H}_2\text{O})$ (Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta V}{V}$ (%)				
30	311.3(7)	1.60(5)	6.1738(7)	5.6844(20)	216.67(5)	214.4(5)	1.03	$1.1(2.9) \cdot 10^{-4}$	1.381(1)	1.394(3)	-0.012(3)
50	311.2(7)	1.46(4)	6.1836(3)	5.5969(8)	217.83(2)	216.0(4)	0.84	$6.5(1.1) \cdot 10^{-4}$	1.373(1)	1.384(2)	-0.011(2)
90	306.3(7)	1.37(4)	6.1972(7)	5.7056(8)	219.12(5)	216.8(5)	1.06	$3.7(3.4) \cdot 10^{-5}$	1.365(1)	1.379(3)	-0.014(3)
30	349.2(8)	2.39(5)	6.1022(2)	5.6150(10)	209.09(3)	207.9(4)	0.57	$1.1(2.9) \cdot 10^{-4}$	1.431(1)	1.438(2)	-0.006(2)
70	349.0(8)	2.29(4)	6.1177(4)	5.6029(14)	209.69(4)	208.8(4)	0.41	$4.6(5.6) \cdot 10^{-5}$	1.426(1)	1.431(3)	-0.005(3)
80	349.2(8)	2.25(5)	6.1186(4)	5.6159(5)	210.24(2)	209.1(5)	0.50	$4.1(4.2) \cdot 10^{-5}$	1.422(1)	1.429(2)	-0.006(2)
						1 mol.kg <sup>-1</sup>					
						$V_{VI}(\text{H}_2\text{O})$ (Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta V}{V}$ (%)				
30	300.5(7)	1.59(5)	6.1704(2)	5.6814(3)	216.31(2)	214.22(4)	1.07	$2.1(2.9) \cdot 10^{-4}$	1.385(1)	1.395(3)	-0.010(3)
50	300.3(7)	1.41(5)	6.1992(3)	5.7011(4)	219.10(2)	216.22(5)	1.33	$1.3(1.1) \cdot 10^{-4}$	1.366(1)	1.382(4)	-0.016(4)
60	300.8(7)	1.28(3)	6.1968(2)	5.7085(3)	219.21(2)	217.64(4)	0.72	$1.1(0.8) \cdot 10^{-4}$	1.365(1)	1.373(4)	-0.008(4)
70	300.7(7)	1.24(3)	6.2024(2)	5.7101(2)	219.66(1)	218.16(4)	0.69	$9.3(5.6) \cdot 10^{-5}$	1.362(1)	1.370(4)	-0.008(4)
40	330.0(8)	2.16(6)	6.1302(2)	5.6153(5)	211.02(1)	209.50(4)	0.72	$1.6(1.7) \cdot 10^{-4}$	1.419(1)	1.427(3)	-0.008(3)
50	330.0(8)	1.98(5)	6.1487(4)	5.6278(6)	212.77(2)	211.18(4)	0.75	$1.3(1.1) \cdot 10^{-4}$	1.407(1)	1.415(4)	-0.008(4)
90	330.0(8)	1.85(3)	6.1485(3)	5.6508(7)	213.63(2)	212.53(4)	0.51	$7.2(3.4) \cdot 10^{-5}$	1.400(1)	1.406(4)	-0.006(4)

Tableau 4.7: Paramètres de mailles, volume et densité de la glace VII. Avec  $L$  le taux de fusion,  $T$  la température,  $P$  la pression,  $a$  et  $c$  les paramètres de la maille de la glace VII,  $V_{VII}(\text{H}_2\text{O-RbI})$  le volume de la maille cristallographique de la glace enrichie en RbI,  $V_{VII}(\text{H}_2\text{O})$  le volume de la glace VII de  $\text{H}_2\text{O}$  pur, déterminé aux mêmes conditions de pression et de température avec l'équation d'état thermique de Bezacier et al.(in prep.)  $\frac{\Delta V}{V}$  variation relative de volume en % entre le volume de la glace salée et de la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho_{VII}(\text{H}_2\text{O-RbI})$  la masse volumique de la glace VII enrichie en RbI,  $\rho_{VII}$  la masse volumique de la glace VII de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\Delta\rho=\rho_{VII}(\text{H}_2\text{O-RbI})-\rho_{VII}$ .

L (%)	$T$ (K)	$P$ (GPa)	$a$ (Å)	$V_{VII}(\text{H}_2\text{O-RbI})$ (Å <sup>3</sup> )	$V_{VII}(\text{H}_2\text{O})$ (Å <sup>3</sup> )	0.5 mol.kg <sup>-1</sup>	Fraction molaire RbI	$\rho_{VII}(\text{H}_2\text{O-RbI})$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{VII}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
						$\frac{\Delta V}{V}$ (%)				
50	378.35	2.67(5)	3.3619(1)	37.999(1)	37.62(3)	1.01	$1.3(1.1)\cdot 10^{-3}$	1.595(15)	1.589(1)	0.006(15)
80	379.5	2.78(4)	3.3612(1)	37.974(3)	37.48(3)	1.29	$9(5)\cdot 10^{-4}$	1.589(14)	1.594(1)	-0.006(14)
20	423.05	3.36(4)	3.3444(2)	37.409(6)	36.98(3)	1.12	$2.5(4)\cdot 10^{-3}$	1.641(16)	1.616(1)	0.024(16)
90	423.7	3.39(5)	3.3460(1)	37.461(4)	36.96(3)	1.34	$8(4)\cdot 10^{-4}$	1.609(14)	1.617(1)	-0.008(14)
						1 mol.kg <sup>-1</sup>				
30	379.65	2.98(5)	3.3546(2)	37.751(6)	37.24(3)	1.34	$3.8(2.2)\cdot 10^{-3}$	1.648(16)	1.605(1)	0.043(16)
70	379.65	2.82(5)	3.3581(1)	37.869(2)	37.43(3)	1.15	$2.0(1.2)\cdot 10^{-3}$	1.612(15)	1.597(1)	0.015(15)
10	442.65	3.89(4)	3.3285(1)	36.928(3)	36.49(3)	1.18	$7.1(5.0)\cdot 10^{-3}$	1.743(23)	1.638(1)	0.105(23)
60	444.85	3.84(5)	3.3266(2)	36.813(7)	36.56(3)	0.68	$2.2(1.6)\cdot 10^{-3}$	1.663(22)	1.635(1)	0.028(22)
90	446.35	3.78(4)	3.3315(1)	36.977(4)	36.63(3)	0.94	$1.6(8)\cdot 10^{-3}$	1.644(15)	1.632(1)	0.012(15)

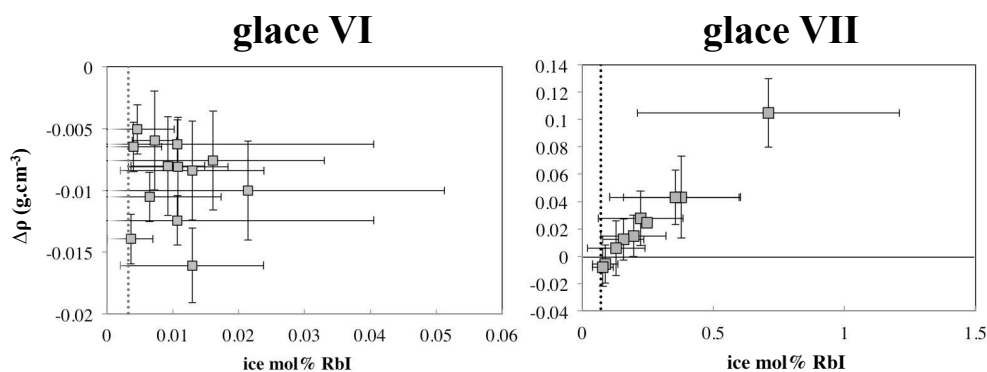


Figure 4.9: Différence entre les masses volumiques des glaces de  $\text{H}_2\text{O}$  pur et les masses volumiques des glace VI et VII enrichies en RbI aux mêmes conditions de pression et de température en fonction de la concentration de RbI incorporé dans la glace. Les traits verticaux en pointillé représente la concentration minimal possible dans le cristal lorsqu'il cristallise à partir d'une solution de  $0.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

que la glace VII formée uniquement de  $\text{H}_2\text{O}$ . La corrélation observée représente une augmentation de la masse volumique de la glace VII salée de l'ordre de  $0.17 \text{ g.cm}^{-3}$  par pourcentage molaire de RbI incorporé. Ainsi, pour une concentration de 0.7 mol% de RbI dissout dans la glace VII, la différence de densité est très marquée, de l'ordre de  $0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'incorporation de sels plus légers comme le LiCl as un effet similaire puisque pour une concentration molaire de 1:6 et une augmentation du volume de la glace VII de 8% déterminé par Klotz et al. (2009), la masse volumique augmente d'environ  $0.2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

En résumé, nous avons mesuré les coefficients de partage d'un sel analogue à NaCl, le RbI, entre les fluides aqueux enrichis en sel et les glaces de haute pression VI et VII. Une grande différence de capacité d'incorporation des sels est mise en évidence entre ces deux types de glaces de haute pression. Le RbI a un comportement fortement incompatible vis à vis de la glace VI,  $K_{D,VI}(\text{RbI}) = (5.1 \pm 2.1) \cdot 10^{-3}$ , proche de celui du NaCl vis à vis de la glace Ih de basse pression. En revanche, la glace VII est capable d'incorporer des quantités significativement plus importante de sel RbI dans sa structure ( $K_{D,VII}(\text{RbI}) = 0.11 \pm 0.05$ ). L'influence de l'incorporation du RbI sur la masse volumique de ces glaces a permis de voir que la glace VI salée est moins dense que la glace VI de  $\text{H}_2\text{O}$  pur alors que pour la glace VII, l'effet de l'augmentation de volume de la structure est compensé par la masse molaire du sel incorporé, et ce dû à sa grande masse molaire comparativement à celle de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le coefficient de partage du NaCl entre ces deux types de glaces de haute pression et le liquide est a priori différent de celui du RbI, cependant le coefficient de partage de RbI entre la glace VI et la glace VII lui est susceptible d'être conservé compte tenu des précautions prises dans le choix du sel analogue. Pour la suite de la discussion il est donc raisonnable de pouvoir généraliser nos résultats sur le partage du RbI au partage du NaCl entre la glace VI et la glace VII.

### 4.3 Discussion et implications en planétologie

L'incorporation de sel au sein des glaces de haute pression composant les corps planétaires riches en  $H_2O$  peut avoir des effets majeurs sur l'évolution, la structure et les caractéristiques de ces corps planétaires. Comme proposé par Klotz et al. (2009), la conductivité électrique des phases hydratées riches en sel comme le  $LiH(H_2O)$  sont à même d'expliquer le champ magnétique de certains de ces satellites de glace (Poulsen, 1981; Zimmer et al., 2000). Au sein des corps planétaires riches en  $H_2O$  les échanges de solutés comme les sels entre le manteau silicaté et les couches plus superficielles comme un océan liquide sont envisageables à travers un manteau de glace de haute pression par différents mécanismes (convection, migrations de fluide). L'apport de soluté est nécessaire pour la stabilité chimique des environnements potentiellement habitables comme un possible océan proche de la surface (Léger et al., 2004; Lammer et al., 2009). Il est donc important de voir comment nos résultats sur le partage des sels et la densité des glaces de haute pression enrichies composant le manteau riche en  $H_2O$  de ces corps sont susceptibles d'influer le transport chimique.

Le contraste de partage des sels observé entre les glaces VI et VII suppose que l'on s'intéresse indépendamment aux corps de taille réduite dont le manteau est composé uniquement de la glace VI comme les larges satellites de glace (Anderson et al., 1996; Kuskov and Kronrod, 2005; Klotz et al., 2009; Sohl et al., 2010; Fortes, 2012), et aux corps relativement plus grands dont les manteaux riches en  $H_2O$  sont susceptibles de contenir les glaces VI et VII (Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010).

#### 4.3.1 Satellites de glace

Dans le cas des larges satellites de glace comme Ganymède, Callisto ou Titan, il a été proposé qu'une épaisseur de glace VI soit en contact avec le manteau silicaté à l'interface silicate-manteau de glace (Anderson et al., 1996; Kuskov and Kronrod, 2005; Klotz et al., 2009; Sohl et al., 2010; Fortes, 2012). Au niveau de cette interface, l'apport de fluide aqueux provenant de la circulation hydrothermale et de la déshydratation du manteau silicaté (Perrillat et al., 2005; Castillo-Rogez and Lunine, 2010; Chollet et al., 2011) enrichie en soluté par altération du manteau silicaté est susceptible de former des poches de fluide stables gravitairement (Journaux et al., 2013, et références incluses). Lors du refroidissement de ces poches, la cristallisation fractionnée va former à la base du manteau riche en  $H_2O$  de la glace VI enrichie en sel ainsi que d'autres phases riches en sels. En faisant l'hypothèse que nos résultats à propos de l'effet de l'incorporation du  $RbI$  dans la glace VI sur sa masse volumique sont similaires, dans le cas de l'incorporation de  $NaCl$  dans la glace VI, alors la glace VI enrichie sera moins dense que celle composant le manteau situé immédiatement au dessus. Cette configuration, instable gravitairement tendra à faciliter la remontée de panache convectif de glace VI riche en sel vers les couches plus superficielles comme illustré sur la figure 4.10,a.

Si le gradient de température au sein de ces satellites est suffisamment élevé alors la glace VI peut être en contact avec l'océan liquide (Sohl et al., 2010; Vance et al., 2013). En faisant l'hypothèse que l'équilibre

chimique entre l'eau liquide de l'océan et la glace VI est possible par diffusion ou par recristallisation à l'interface, du sel peut être libéré dans l'océan (Figure 4.10,a). Dans ce modèle simple, tant que la concentration en sel des fluides hydrothermaux à l'interface silicate/glace VI est supérieure à la concentration de l'océan, le flux de sel vers l'océan par la convection de la glace salée continue. Le temps caractéristique d'équilibrage chimique d'un tel modèle simplifié sera d'autant plus rapide que le flux de sel emporté par convection est important et donc que le coefficient de partage est grand. Ainsi, dans le cas de la glace VI, il est possible que l'apport de soluté par incorporation soit très peu efficace dû au coefficient de partage faible, comparativement à la migration de fluide modérément salé, gravitairement instable (Journaux et al., 2013).

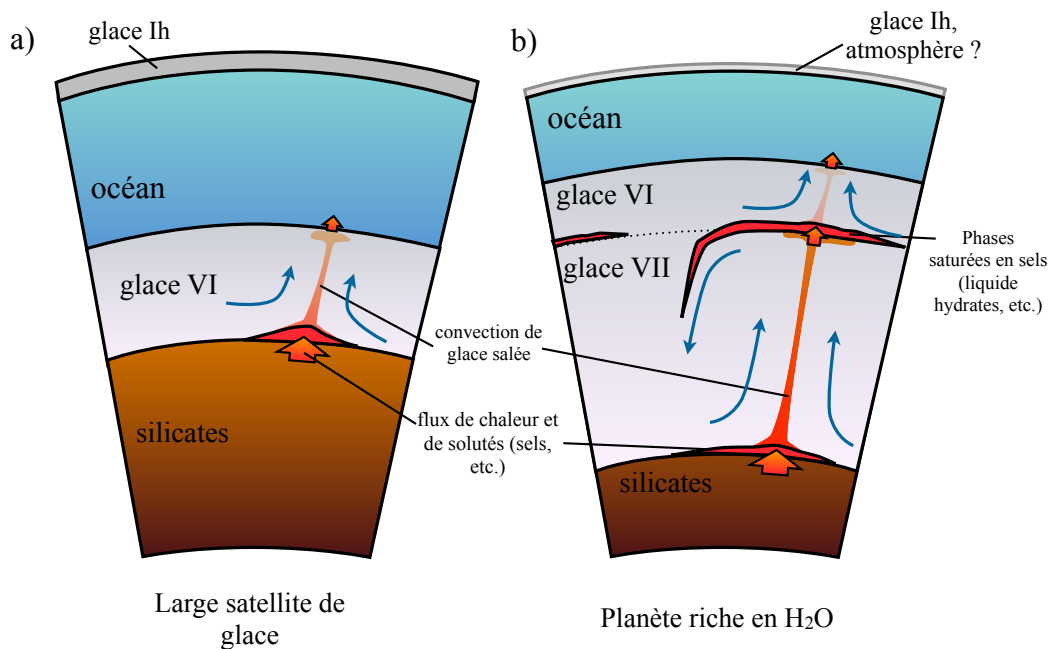


Figure 4.10: Structure schématique et possibles mécanismes de transport de solutés par convection au sein a) des larges satellites de glace et b) des planètes riches en H<sub>2</sub>O de type planète océan. Les échelles relatives ne sont pas respectées. La taille des flèches représente l'importance supposée du flux de soluté à chaque interface. La transition de phase glace VI-glace VII est indiquée en pointillé.

### 4.3.2 Exoplanètes riche en H<sub>2</sub>O

Dans le cas des exoplanètes de type planète océan, la pression au sein de la couche riche en H<sub>2</sub>O est suffisante pour permettre la stabilité de la glace VII et potentiellement de la glace VI dans sa partie la plus superficielle si le gradient thermique est faible (Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010). De manière analogue aux satellites de glace, l'hydrothermalisme peut permettre la cristallisation de glace chargée en sel à la base du manteau de glace. Compte tenu des pressions plus importantes, il est probable que les fluides enrichis en sel cristallisent complètement et donnent naissance à une couche de glace VII saturée en sel, mélangée avec des phases saturées comme des hydrates et/ou des sels. En faisant l'hypothèse que



l'effet de l'incorporation de NaCl sur la masse volumique de la glace VII est similaire à celui que nous avons obtenu pour le RbI, cette couche de glace VII enrichie en sels sera gravitairement stable. Ceci peut induire la formation d'une couche limite chimique à la base du manteau de glace VII ne participant pas à la convection du manteau glacé.

Pour ce modèle, il semble raisonnable de considérer que l'apport de fluides hydrothermaux riches en sels soit associé à un flux de chaleur localement plus important à l'interface silicate/manteau de glace. La diffusion chimique est généralement plus lente que la diffusion thermique. Par exemple, la diffusion chimique du Na/HCl dans la glace Ih est estimée à environ  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Livingston and George, 2002) alors que la diffusivité thermique de la glace est estimée à environ  $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 273 K (James, 1968; Fletcher, 1970). Dans ce système double diffusif, la diffusion thermique plus rapide peut permettre de faire convecter une partie de cette couche limite chimique enrichie en sel, comme cela a été proposé pour des systèmes à double diffusion comme lors de la cristallisation fractionnée au sein des chambres magmatiques (Huppert and Turner, 1981; Bagdassarov and Fradkov, 1993).

La possibilité de faire participer une partie de cette couche limite chimique enrichie en sel à la convection générale du manteau glacé et l'estimation du flux de sels qu'il est possible d'emmener au sommet du manteau par ce mécanisme reste à déterminer. Cependant, faisant l'hypothèse qu'une quantité de glace VII enrichie en sels peut être amenée par convection à l'interface glace VII/océan, alors l'équilibration chimique avec l'océan pourrait permettre l'apport de solutés au cours des temps géologiques. Les sels ayant a priori un coefficient de partage plus important entre la glace VII et le fluide qu'entre la glace VI et le fluide aqueux, le flux de sel serait donc potentiellement plus important dans le cas d'un manteau composé uniquement de glace VII plutôt que de glace VI.

Dans le cas d'un faible gradient thermique, la glace VI peut être stable à l'interface manteau de glace / océan. La transition de phase glace VII->VI lors de la remontée de panaches de glace VII chargés en sel va provoquer une forte exsolution de sel (Figure 4.10,b). En effet, le coefficient de partage du sel entre la glace VI et la glace VII que nous avons déterminé étant de  $4.5(\pm 2.7) \cdot 10^{-2}$  -dans le cas du RbI-, de grandes quantités de sel devraient être exsolvées lors de la transition de phase en formant des phases saturées en sel, comme des d'hydrates de sels ou de sels purs. En fonction de leur densité vis à vis des glaces VI et VII, ces phases salées auront tendance à rester à la profondeur de la transition ou à être repris dans la convection descendante participant ainsi à brassage convectif du manteau de glace VII (Figure 4.10,b). Ces poches tendront à découpler la convection entre la couche de glace VI et VII et vont pouvoir jouer le rôle de source intermédiaire de sels pour la convection au sein de la glace VI, comme illustré par la figure 4.10,b. Etant donné la plus grande efficacité de transport des sels incorporés dans glace VII, il est possible que l'étendue de ces poches augmente au cours des temps géologiques. Ces poches riches en sels sont ensuite susceptibles de servir de source de sel pour la convection dans la couche de glace VI, comme ce qui a été présenté dans le cas des satellites de glace (Figure 4.10,a,b). Pour ce type de modèles d'intérieur planétaire, l'efficacité du

transport du sel par la convection de la glace VI deviendrait le facteur limitant le flux de sels vers l'océan, quelque soit le flux de sels apporté par la convection de la glace VII.

En conclusion, les résultats obtenus lors de l'étude des coefficients de partage de RbI au sein de la glace VI et de la glace VII ont permis de mettre en évidence un fort contraste dans l'incorporation des sels, mais aussi des effets importants sur la densité des glaces. Ceci a un certain nombre d'implications pour l'intérieur des corps planétaires riches en  $H_2O$  comportant un coeur silicaté, qu'il est désormais nécessaire de modéliser afin de contraindre leurs intérieurs et leurs évolutions au cours des temps géologiques, ainsi que leur potentiel d'habitabilité. Les variations de structures internes et de flux de sels permis par la convection et la migration de fluide supposées plus haut sont très importantes en planétologie. Ainsi, si l'apport de solutés est possible à travers les manteaux gelés, même lorsque ceux-ci font plusieurs centaines de kilomètres d'épaisseur, alors la question de l'habitabilité de l'océan de surface peut être posée. Dans le cas des satellites de glaces, nous avons vu que l'instabilité gravitaire des fluides, ainsi que l'enrichissement possible de la glace VI en sel peut permettre un apport de solutés vers l'océan. Dans le cas des planètes de type océan, ce transfert du sel semble plus complexe notamment à cause de la différence de fractionnement entre la glace VI et VII qui impose une exsolution du sel et la formation d'un réservoir saturé en sel intermédiaire au sein du manteau.



## **Chapitre 5**

# **Rhéologie de la glace X : étude de l'élasticité et des systèmes de glissements**

Ce chapitre décrit les calculs et les résultats de l'étude des propriétés mécaniques de la glace X. Comme décrit dans le chapitre 1, les exoplanètes "océan" sont composées en grande partie de  $H_2O$ . A cause de leur masse de l'ordre de plusieurs masses terrestres, la pression augmente rapidement avec la profondeur et le manteau de ces planètes riches en  $H_2O$  est composé en partie de glaces de haute pression, dont de la glace X. Au sein de cette glace, les atomes d'hydrogène se situent à mi-chemin entre deux atomes d'oxygène créant ainsi une structure de type ionique. Ceci est une différence majeure avec les glaces de plus basse pression qui ont une structure de solide moléculaire où les molécules de  $H_2O$  sont discernables au sein de leur structure cristallographique. La connaissance des propriétés rhéologiques de la glace X composant le manteau des planètes océan est nécessaire à la compréhension de la dynamique et de l'évolution de ces corps planétaires. Ainsi la convection, contrôlée par la rhéologie des matériaux du manteau glacé, influe sur le bilan de chaleur, ainsi que sur la possibilité d'apport de composés provenant du noyau silicaté vers l'océan superficiel. Mon travail s'est donc concentré sur l'élasticité, ainsi que la mécanique des dislocations au sein de la structure de la glace X sur l'ensemble de son champ de stabilité en pression, à savoir de 100 à 350 GPa. Ceci devrait permettre à terme de contraindre l'évolution de la rhéologie au sein des manteaux glacés des planètes riches en  $H_2O$ . Je présente dans un premier temps le détail des calculs de l'équation d'état, des énergies de fautes d'empilement généralisées et des constantes élastiques, à la base du modèle de Peierls-Nabarro. Dans une seconde partie, je décris les résultats obtenus sous la forme d'un article en cours de rédaction pour soumission à *Journal of Geophysical Research*

## 5.1 Calculs préliminaires

### 5.1.1 Équation d'état

Comme décrit dans le chapitre 1, la structure de la glace X est de symétrie cubique et de groupe d'espace  $Pn\bar{3}m$ . Les atomes d'oxygènes sont localisés sur les positions de Wyckoff  $2a(000)$ , et les atomes d'hydrogène sur les positions  $4b(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ , comme illustré sur la figure 5.1

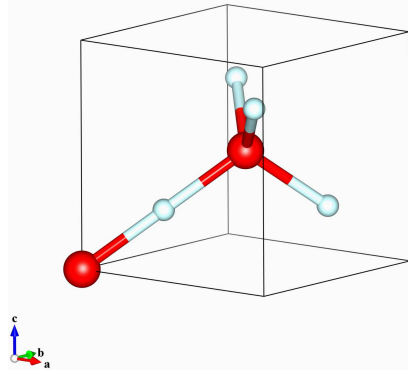


Figure 5.1: Maille primitive de la glace X. Les atomes d'oxygène aux positions de Wyckoff  $2a(000)$  sont représentés en rouge et les atomes d'hydrogène sur les positions  $4b(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ , sont représentés en blanc.

L'équation d'état de la glace X a été déterminée en calculant la compressibilité la structure à 0 K, sans relaxation ionique. Les résultats de ces simulations sont reportés dans le tableau 5.1. Une équation d'état

Tableau 5.1: Pression calculée pour le volume de simulation à l'aide de la DFT. Avec  $a$  le paramètre de maille,  $V$  le volume de maille et  $P$  la pression calculée.

$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$V$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$P$ (GPa)
2.8	21.95	6.60	36
2.75	20.80	6.26	55
2.7	19.68	5.93	78
2.65	18.61	5.60	107
2.6	17.58	5.29	141
2.55	16.58	4.99	182
2.5	15.63	4.71	231
2.45	14.71	4.43	292
2.4	13.82	4.16	363
2.35	12.98	3.91	451
2.3	12.17	3.66	555
2.25	11.39	3.43	682

de Birch-Murnaghan du troisième ordre (Birch, 1978) a été dérivée de ces résultats (équation 1.3). Les paramètres de celle-ci sont reportés dans le tableau 5.2. Ils sont en très bon accord avec ceux de l'équation d'état déterminée par Caracas (2008) en utilisant un code *ab initio* différent : ABINIT (Gonze et al., 2002).

L'ensemble des résultats et l'équation d'état dérivée sont reportés dans la figure 5.2. Ces résultats ont permis

Tableau 5.2: Coefficient de l'équation d'état Birch-Murnaghan du troisième ordre (Birch, 1978) de la glace X

Référence	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	$K_0$ (GPa)	$K'_0$
Cette étude	25.30	195.5	3.77
Caracas (2008)	25.06	198	3.73

de calculer les volumes de maille des super-cellules à une pression donnée.

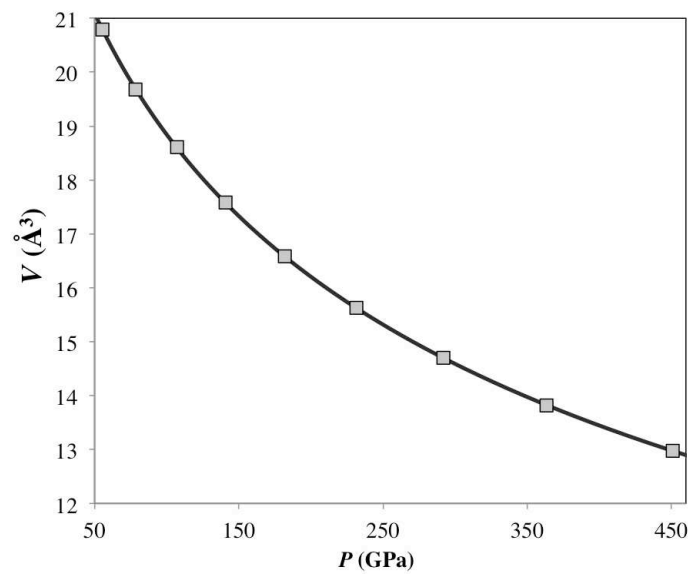


Figure 5.2: Volumes de maille de la glace X dans la gamme de pression utilisée pour les calculs de rhéologie de 50 à 450 GPa, déterminés à partir du calcul DFT (carrés gris) et équation d'état de Birch-Murnaghan déduite des résultats (courbe noire).

### 5.1.2 Calcul des énergies de fautes d'empilement généralisées

#### Principes

Les énergies de fautes d'empilement généralisées  $\gamma$  (General Stacking Fault - GSF), sont des énergies d'excès liées à un cisaillement plastique rigide du cristal, et sont à la base du modèle de Peierls Nabarro (Joós and Duesbery, 1997; Schoeck, 2005; Carrez and Cordier, 2010; Walker et al., 2010). La procédure pour les déterminer est de construire une super-cellule constituée de deux blocs glissant l'un sur l'autre le long d'un plan (Figure 5.3 et 5.4,a) et de relaxer la structure normalement au plan de cisaillement pour chaque quantité de cisaillement (Cai et al., 2002; Walker et al., 2010). On obtient ainsi une énergie en fonction du déplacement. Cette opération est répétée afin de cartographier les énergies sur l'ensemble du plan. Cette carte des énergies est appelée  $\gamma$ -surface (Figure 5.4,c). Afin de garantir la validité des pressions

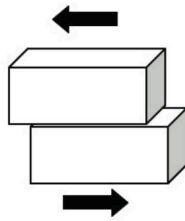


Figure 5.3: Principe du calcul des fautes d'empilement généralisées avec deux blocs de cristal parfait, cisailés l'un par rapport à l'autre.

durant les calculs, le volume est constant.

Dans ce genre de simulations, un espace vide est généralement ajouté de part et d'autres des blocs afin de n'avoir qu'un seul plan de cisaillement au milieu de la colonne (Cai et al., 2002; Carrez et al., 2008). Dans le cas de la glace X, le moment dipolaire créé par la présence d'atomes d'hydrogène au sommet de la boîte de simulation va provoquer un déplacement systématique des atomes au cours de la relaxation. Ceci a lieu même lorsque les atomes situés aux extrémités de la colonne ne sont pas autorisés à relaxer. Ce mouvement n'est pas dû au cisaillement, mais est un artefact dû à la présence de l'espace vide au sommet et en bas du volume de simulation. Afin de supprimer cet artefact nous avons utilisé des conditions tri-périodiques où les plans basaux et sommitaux de la super cellule sont aussi des plans de cisaillement (Figure 5.4,a). La possibilité de création de symétries artificielles due à la présence de deux plans de cisaillement complémentaires a été écartée par des tests de symétrie sans relaxation ionique.

### Choix des systèmes de glissement préférentiels

Le choix des plans pour calculer les  $\gamma$ -surface  $\{100\}$  se fait selon plusieurs critères (Cordier, 2002). Les vecteurs de Burgers les plus petits sont favorisés car ils correspondent aux plus petites translations de réseau. Une fois ces vecteurs identifiés, on choisit les plans contenant ces vecteurs ayant les indices de Miller les plus faibles, ce qui équivaut à utiliser la règle de sélection empirique de Chalmers and Martius (1952). Ainsi, un autre avantage de considérer des plans à faibles indices de Miller est que les boîtes de simulations correspondantes contiennent un nombre plus petit d'atomes et sont moins coûteux en temps de calcul (Figure 5.4,b). Dans le cas de la glace X, nous avons considéré les vecteurs de Burgers  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  sur les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  comme étant les systèmes de glissement préférentiels. La relation entre les différents vecteurs de Burgers, les plans de glissement et la structure de la glace X sont illustrés dans la figure 5.5 et discutés plus en détail dans l'article ci-après.

### Distance entre les plans de cisaillement

Un autre paramètre important est la hauteur de la cellule de simulation. Une cellule trop petite entraîne une relaxation incomplète des ions. Au centre de chaque bloc la position des atomes est alors toujours sensible



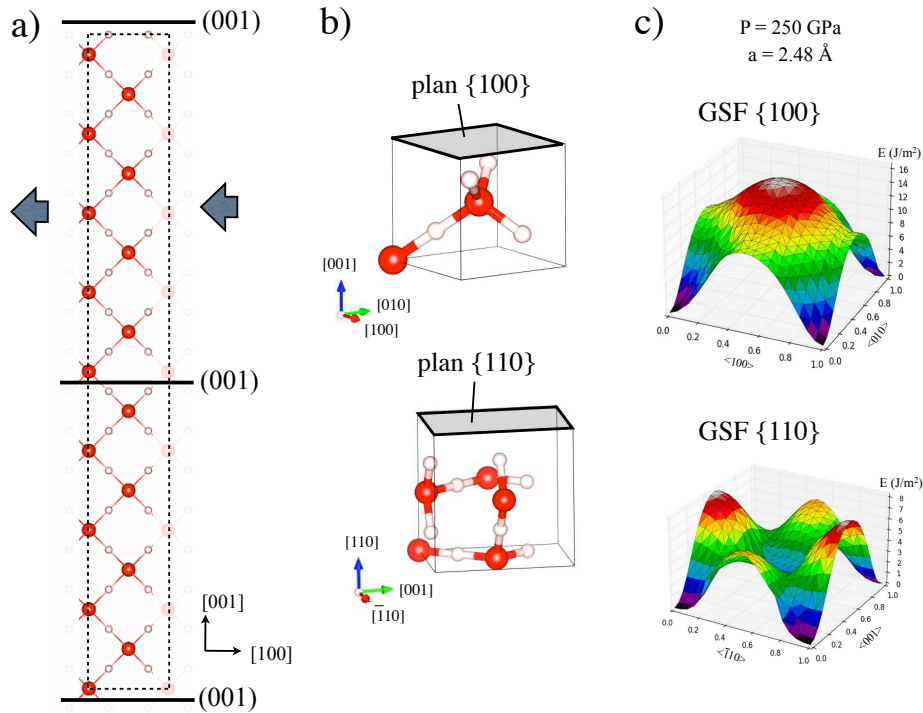


Figure 5.4: a) Structure type de la super-cellule de glace X construite pour calculer la  $\gamma$ -surface  $\{100\}$  avec en tout 8 mailles primitives. Le bloc du haut est mobile et les plans de cisaillement sont représentés par des traits noirs. Les conditions tri-périodiques impliquent que les plans en haut et en bas du volume de simulation sont identiques. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes d'hydrogène sont en blanc et les positions des atomes imposées par les conditions périodiques sont indiquées de manière peu visible. b) Mailles unitaires utilisées pour la construction des super-cellules pour le calcul des  $\gamma$ -surfaces  $\{100\}$  (2 groupements formulaires  $\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\{110\}$  (4 groupements formulaires  $\text{H}_2\text{O}$ ). c) Cartographie des énergies des fautes d'empilement généralisées (GSF, ou  $\gamma$ -surfaces) pour les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  de la glace X à 250 GPa.

à l'effet du plan de cisaillement. Ceci induit alors une sur-estimation de l'énergie de faute d'empilement. On peut s'affranchir de cet effet si la hauteur des colonnes est suffisamment grande. Ceci est vérifié lorsque la position des atomes du centre des blocs est conservée après la relaxation ionique. Comme représenté sur la figure 5.6, on observe qu'au centre de chaque bloc, les atomes d'oxygène sont très peu déplacés par rapport à leur position initiale. Ceci permet d'affirmer qu'au centre des colonnes, les atomes ne ressentent pas la présence du plan de cisaillement. On peut alors considérer que 11 mailles unitaires par colonne (136 atomes) sont suffisantes pour calculer correctement la  $\gamma$ -surface  $\{100\}$ . Pour le calcul de la GSF du plan  $\{110\}$ , les mailles comportent 4 groupements formulaires  $\text{H}_2\text{O}$  au lieu de deux pour le plan  $\{100\}$  (Figure 5.4,b). Ainsi, 8 mailles par blocs (192 atomes au total) sont suffisantes pour calculer correctement les énergies de fautes d'empilement généralisées dans cette orientation. Le script Python écrit pour construire ces simulations est disponible au téléchargement<sup>1</sup>.

<sup>1</sup><https://www.dropbox.com/s/iwx3h1nsupmuw7c/IceGSF.zip>

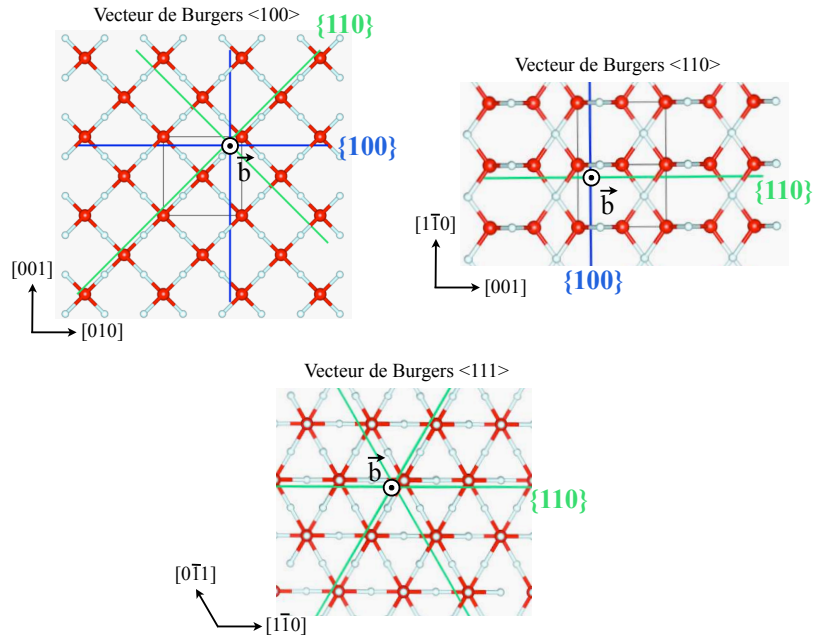


Figure 5.5: Relation entre la structure de la glace X, les vecteurs de Burgers  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et les plans de glissement  $\{100\}$  et  $\{110\}$ .

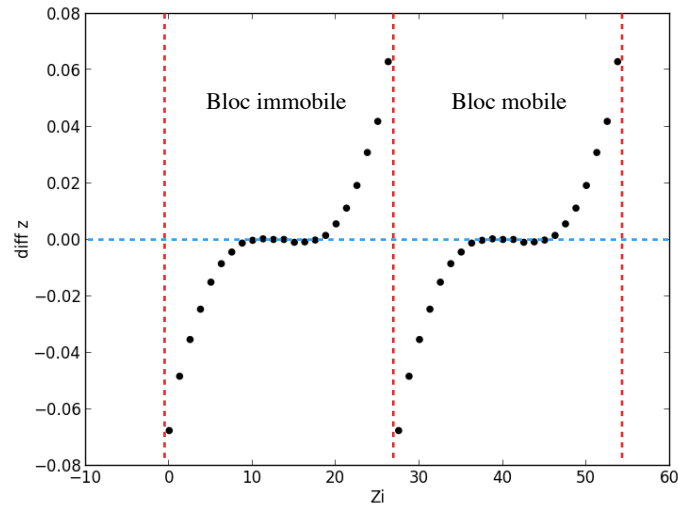


Figure 5.6: Différence entre la position verticale  $\Delta z$  des atomes d'oxygène avant relaxation ( $Z_i$ ) et après la relaxation ionique. La quantité de cisaillement imposée sur le plan (001) est de  $dx = 0.4$  et  $dy = 0.3$  (coordonnée réduite). Toutes les unités sont en Ångström. La ligne en pointillé bleu marque la position initiale ( $\Delta z = 0$ ). Les lignes en pointillé rouge indiquent la position des plans de cisaillement.

### 5.1.3 Élasticité

La structure de la glace X étant de symétrie cubique, le tenseur des contraintes élastiques est décrit avec seulement 3 constantes indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (Bower, 2009, et références incluses)<sup>1</sup>:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

La détermination des ces constantes élastiques permet de s'intéresser à l'anisotropie élastique du matériau. Pour un matériau cubique isotrope, il n'existe que deux constantes indépendantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ . Dans ce cas  $C_{44}$  s'exprime comme :

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (5.1)$$

Ainsi le rapport d'anisotropie de Zener (1948),  $A$ , donne une mesure de l'anisotropie élastique du matériau :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.2)$$

le matériau étant isotrope lorsque  $A = 1$ .

Le résultat du calculs des différents coefficients énergétiques pour chaque système de glissement est donné dans le tableau 5.3. Ceux-ci ont été calculés selon le détail donné dans Steeds (1973) et ont été ensuite utilisés pour calculer l'énergie élastique dans le modèle de Peierls Nabarro.

---

<sup>1</sup><http://solidmechanics.org/>

Tableau 5.3: Coefficients énergétiques (équation 2.12) des dislocations vis,  $K_V$ , et des dislocations coin,  $K_c$ , calculés à toutes les pressions et pour tous les systèmes de glissement étudiés.

Vecteur de Burgers <100>			
P (Gpa)	$K_V$ (GPa)	$K_c$ {100} (GPa)	$K_c$ {110} (GPa)
80	418.6	219.8	286.4
100	459.9	220.7	306.3
150	578.6	268.8	387.0
250	783.5	278.9	496.6
350	938.7	223.0	568.7

Vecteur de Burgers <110>			
P (Gpa)	$K_V$ (GPa)	$K_c$ {100} (GPa)	$K_c$ {110} (GPa)
80	160.3	369.8	219.8
100	158.5	398.7	220.7
150	189.6	501.5	268.8
250	191.6	651.6	278.9
350	150.4	752.3	223.0

Vecteur de Burgers <111>		
P (Gpa)	$K_V$ (GPa)	$K_c$ {110}
80	113.0	298.4
100	108.7	307.9
150	128.9	378.3
250	123.6	422.3
350	92.9	387.1

## 5.2 Article : Etude numérique des propriétés mécaniques des systèmes de dislocation de la glace X de 100 à 350 GPa

### 5.2.1 Résumé

Nous avons déterminé la compressibilité, les propriétés élastiques et les systèmes de glissement principaux au sein de la glace X dans une gamme de pression allant de 100 à 350 GPa à partir de calcul *ab initio* et du modèle de Peierls-Nabarro. L'équation d'état, les modules élastiques et les  $\gamma$ -surfaces au sein de la glace X ont été déterminés grâce au calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité et l'approximation PAW (Projector Augmented Wave). En nous basant sur ces résultats et en utilisant le modèle de Peierls-Nabarro, nous avons calculé la structure de coeur des dislocations pour plusieurs systèmes de glissement. Nos résultats montrent que la glace X possède une très forte anisotropie élastique, son facteur d'anisotropie élastique augmentant de 6.8 à 735.6 entre 100 et 350 GPa. Nous obtenons que le système de glissement  $\langle 111 \rangle \{110\}$  est le système dominant la déformation en dessous de 150 GPa, mais qu'il est remplacé à plus haute pression par le système  $\langle 100 \rangle \{110\}$ . Ceci suggère qu'au sein des manteaux glacés des larges planètes riches en  $H_2O$  il existe une différence dans le propriété rhéologique entre la base et la partie plus superficielle du manteau. Nous avons aussi déterminé que de manière opposée à ce qui a été observé pour le comportement élastique, la plasticité de la glace X devient isotrope à très haute pression.

# **Elasticity, dislocations and texturing in ice X under pressure**

B. Journaux<sup>1</sup>, R. Caracas<sup>1,2</sup>, P. Carrez<sup>3</sup>, K. Gouriet<sup>3</sup>, P. Cordier<sup>3</sup>, I. Daniel<sup>1</sup>

1) Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR 5276 CNRS, École Normale Supérieure de Lyon,  
Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, Lyon, France.

2) Centre National de la Recherche Scientifique, France.

3) Unité Matériaux et Transformation, UMR 8207, CNRS – Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq,  
France.

## ABSTRACT

We determine the compressibility, the elasticity, the slip systems and the resulting crystal preferred orientations (CPO) for ice X in the 100-350 GPa pressure range from first-principles calculations. Our results show that ice X has a high elastic anisotropy, which increases by more than two orders of magnitude over this pressure range. We use the Peierls-Nabarro model to compute the dislocation structure for the most likely glide systems. We obtain that the easiest slip systems is  $\langle 111 \rangle \{110\}$  at low pressures, and  $\langle 100 \rangle \{110\}$  at higher pressure. This suggests that the mantle of large icy planets may have different rheological properties at shallow and deep conditions. Based on the energy calculations we show that the lattice-preferred orientation varies with pressure.

## 20 1. Introduction

21

22 H<sub>2</sub>O is one of the most abundant molecules in our galaxy and is present in a large variety of  
23 planetary environments [*Cernicharo and Crovisier, 2005; Fu et al., 2010*]. More recently, with the  
24 increasing amount of exoplanet discoveries, a new kind of planetary bodies very rich in H<sub>2</sub>O has  
25 been proposed to explain the low density of some relatively small planets [*Léger et al., 2004*]. They  
26 may contain a large water-based mantle, up to thousands of kilometers thick, possibly overlaid by a  
27 liquid ocean. At the corresponding thermodynamic conditions the solid mantle would be dominated  
28 by ice X – the ionic form of water ice, stable beyond the megabar [*Kamb and Davis, 1964;*  
29 *Holzappel, 1972; Aoki et al., 1996; Goncharov et al., 1996; Putrino and Parrinello, 2002; Caracas,*  
30 *2008*].

31 A major limitation of the geodynamical models for these ice giants [*Cernicharo and*  
32 *Crovisier, 2005; Fu et al., 2010*] is the use of the creep laws of ice VI for their entire mantle, due to  
33 lack of data for the high-pressure phases of ice [*William B Durham, 1997; Léger et al., 2004;*  
34 *Durham et al., 2010*]. The difference of rheology between two molecular ices can be up to 6 orders  
35 of magnitude at planetary strain rates [*Durham et al., 2010*], so one can expect that ice X, as an  
36 ionic solid, has a unique mechanical behavior. If experimental determination of the rheology of ice  
37 X is nowadays out of reach, numerical atomistic modeling can offer insight into the dislocation  
38 creep mechanism, which is a major plastic deformation process inside the mantle of icy bodies  
39 [*Léger et al., 2004; Durham et al., 2010; Fu et al., 2010*] as well as the earth mantle [*Karato and*  
40 *Wu, 1993; Cordier, 2002; Carrez et al., 2006*].

41 The structure of ice X can be seen as an intergrowth between a body-centered arrangement  
42 of an oxygen sublattice and a face-centered cubic arrangement of a hydrogen sublattice, shifted by  
43  $\frac{1}{4}$  along each of the three directions of the primitive cubic unit cell. The resulting space group is  
44  $Pn3m$ , with O and H in the respectively  $2a(000)$  and  $4b(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  Wyckhoff positions. The stability  
45 field of ice X is roughly 1 to 4 mbars, with a phonon softening developing close to the upper limit



46 [Benoit *et al.*, 1996; Caracas, 2008; Militzer and Wilson, 2010].

47 Here we make the first steps toward determining the rheological behavior of ice X at the  
48 conditions characteristic to planetary interiors. For this we interpret the activity of the dislocation  
49 slip systems in ice X using the Peierls-Nabarro model over a wide pressure range. On this basis, we  
50 estimate the most plausible stacking faults and the associated dislocations and slip systems.

51

52

## 53 **2. Computational procedure:**

### 54 2.1 Energy calculation

55 We compute the equation of state, the elastic properties and resistance to plastic shear ( $\gamma$ -  
56 surfaces), from first principle calculations using the density functional theory (DFT) with the  
57 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [Kresse and Furthmüller, 1996a; 1996b] based on  
58 planewaves and pseudopotentials. We use the projected augmented wave (PAW) formulation  
59 [Blöchl, 1994] with the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized-gradient approximation [Perdew *et al.*,  
60 1996] for the exchange-correlation energy. We employ 875 eV energy cut-off for the plane wave  
61 expansion, and  $6\times 6\times 6$  k-points mesh for the single unit cell calculations, which ensure a precision  
62 of the calculation better than 0.1 meV/atom. We obtain the elasticity assuming linear stress-strain  
63 relations.

64 For the GSF calculations we map the energy surface obtained from displacing slabs parallel  
65 to the desired (hkl) shear plane one on top of the other in a rigid body shear-like mode in steps of  
66 0.05 reduced coordinates. We use a configuration with two shear planes in one supercell that  
67 preserves the in-plane symmetry. We consider two  $\gamma$ -surfaces:  $\{100\}$  and  $\{110\}$ , obtained from  
68 supercells with respectively 22 and 32 molecular layers in each slab. Oxygen atoms are allowed to  
69 relax normal to the shear plane; hydrogen atoms are allowed to relax in all directions.

70

### 71 2.2 Dislocation core modeling: the Peierls-Nabarro model

72 The Peierls-Nabarro (PN) model [*Peierls*, 1940; *Nabarro*, 1947], originally based on the  
 73 assumption of a planar core [*Schoeck*, 2005], is an efficient approach to calculate the properties and  
 74 the atomic scale structure of the core of a dislocation. It has been shown to apply to various high  
 75 pressure mineral structures relevant for the Earth mantle [*Carrez and Cordier*, 2010; *Cordier et al.*,  
 76 2012].

77 In the following we give a brief description of the model as it is described in detail in other  
 78 papers [*Joós and Duesbery*, 1997; *Schoeck*, 2005; *Carrez et al.*, 2006]. In the PN model, the spread  
 79 of the core of a dislocation can be calculated by resolving the PN equation:

$$\frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x - x'} \left[ \frac{dS(x')}{dx'} \right] dx' = \frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(x')}{x - x'} dx' = F(S(x)) \quad (1)$$

80 which describes the distribution of shear  $S(x)$  or shear density  $\rho(x) = \frac{dS(x)}{dx}$  in the glide plane ( $x$  is  
 81 the coordinate along the dislocation direction).  $K$  corresponds to the energy coefficient of the  
 82 dislocation and is a function of the dislocation character and elastic constants. The  $F$  function can  
 83 be considered as the gradient of the Generalized Stacking Fault (GSF) potential  $\gamma$ :  $\vec{F}(S(x)) =$   
 84  $-\nabla\gamma(S(x))$ . In this description the inelastic displacement is restricted to the misfit region in the  
 85 glide plane, whereas linear elasticity is applied far from it. The solution of the PN equation gives  
 86 the local distribution of shear through the balance between the elastic forces of the crystal lattice  
 87 and the restoring force  $F$  that came from the misfit between atoms in the glide plane. With the GSF  
 88 potential determined by *ab initio* calculations, the PN equation can be solved and thus enables the  
 89 determination of the structure of the dislocation core. The historical PN model makes the  
 90 assumption of a sinusoidal restoring force. As the GSF calculated with the help of DFT calculations  
 91 can not be conveniently described as such, we use a more complex formalism used by [*Carrez et al.*,  
 92 2006] as it enable the description of complex core structures such as possible dissociations.

93 By using a discrete integration of the dislocation energy we can take into account the  
 94 discrete nature of the crystal lattice and therefore determine the periodic misfit energy of the  
 95 dislocation  $W$ . This gives us a quantitative measurement of the lattice friction define as the Peierls

96 stress  $\sigma_P$ , the minimum stress needed to move a dislocation without the help of the temperature:

$$\sigma_P = \max \left\{ \frac{1}{b} \frac{dW(u)}{du} \right\} \quad (2)$$

97 where  $u$  is the coordinate of a dislocation with a Burgers vector  $b$  in the Peierls valley of energy  
98 topography  $W$ .

99

### 100 **3. Results and discussion**

101 A 3<sup>rd</sup> order Birch-Murnaghan equation of state fit on our P-V results yields  $V_0 = 25.8 \pm 0.1$   
102  $\text{\AA}^3$ ,  $K_0 = 162.8 \pm 4.5$  GPa and  $K' = 4.42 \pm 0.04$ . Table 1 lists the variation of the elastic constants  
103 with pressure. An elastic instability develops at the upper limit of the stability region, as  $C_{12}$   
104 becomes larger than  $C_{11}$ . This is in excellent agreement with previous calculations [Caracas, 2008].  
105 The anisotropy factor, defined as  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$  [Chung, 1967] increases from 6.8 to 735.6 in  
106 the 80 to 380 GPa pressure range.

107 The faces and diagonals of the primitive unit cell are the atomic planes with the highest  
108 atomic density. Consequently we select the  $\{100\}$  and  $\{110\}$  planes as the most probable slip  
109 planes and calculate their corresponding  $\gamma$ -surfaces, shown in Figure 1 at 250 GPa. The topology of  
110 the two  $\gamma$ -surfaces is preserved over the whole stability range of ice X as shown by the evolution  
111 with pressure of the  $\gamma$ -lines presented in Figure 1c.

112 The  $\{100\}$   $\gamma$ -surface contains a single energy maximum at  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ . The easiest shear path  
113 in this plane is along the  $\langle 100 \rangle$  directions, denoted hereinafter as  $\langle 100 \rangle \{100\}$ . The associated  
114 energy barrier exhibits a single maximum at  $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ ; its height increases with pressure (Figure 1c).  
115 No stable stacking fault is expected in the  $\{100\}$  plane. In the  $\{110\}$  plane, the easiest shear path is  
116 along  $\langle 111 \rangle$ , which has a saddle point close to  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  and a local minimum at  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ .  
117 Although well-marked, this local minimum exhibits an energy of the order of 2 J/m<sup>2</sup> which is not  
118 negligible. This shows that  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  is not close to a translation vector of the structure for plastic  
119 shear (in agreement with the  $Pn3m$  space group), which is not dominated by steric constraints  
120 imposed by the oxygen sublattice. The value of the saddle point increases much more with

121 increasing pressure (Figure 1c) than the one of the minimum. The presence of the local minimum  
122 along  $\langle 111 \rangle$  suggests that a stacking fault may develop with a translation vector  $x/2 \ y/2 \ z/2$ . The  
123 second easiest shear direction in this plane is  $\langle 110 \rangle \{110\}$ . In comparison, it is more difficult to  
124 shear the structure along  $\langle 100 \rangle \{110\}$ .

125         Based on the considerations described above on the shearing abilities of the ice X structure,  
126 three systems of dislocation with  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  Burgers vectors can be defined, all  
127 represented in Figure 2. The PN analysis shows that the  $\langle 100 \rangle \{100\}$ ,  $\langle 100 \rangle \{110\}$ ,  $\langle 110 \rangle \{110\}$   
128 slip systems correspond to dislocations with a simple core structure (only one dislocation density  
129 maximum), *i.e.* to perfect dislocations. On the contrary, dislocations from the  $\langle 111 \rangle \{110\}$  slip  
130 system exhibit two dislocation density maxima. The core of  $\langle 111 \rangle$  dislocations is thus split into  
131 two partial dislocations separated by a narrow stacking fault (see Table 2). For the former three  
132 systems the dislocation core widths  $\xi$  is defined as the full width at half maximum of the dislocation  
133 density function  $\rho(x)$ ; for the latter system this is defined as the distance between the two peaks.  
134 The values are given in Table 2 for both screw and edge characters. Usually a larger core width is  
135 related to an enhanced mobility. Here the general tendency of all dislocation cores is to get  
136 narrower with increasing pressure, but the dependence varies from one to another. At all pressures,  
137 the largest core width is for the  $\langle 111 \rangle \{110\}$  edge dislocation, which is about three times wider than  
138 the second one at any pressure.

139         An alternative way to look at the mobility of the dislocations is via the Peierls stress,  
140 reported in Table 3, which is an assessment of lattice friction opposed to dislocation glide. For a  
141 given slip system the highest Peierls stress from the edge and screw orientations can be taken as a  
142 proxy for the critical resolved shear stress (CRSS) – the stress needed to activate that particular  
143 glide. Thus the lowest CRSS at a given pressure defines the easiest slip system. For ice X this is  
144 dependent of pressure. At 100 and 150 GPa  $\langle 110 \rangle \{110\}$  is the easiest slip system with dislocation  
145 glide being controlled by screw characters; at 250 GPa this is  $\langle 100 \rangle \{110\}$  (controlled by the  
146 motion of edge dislocations), whereas  $\langle 110 \rangle \{110\}$  becomes one of the hardest ones. At 350 GPa

147 the easiest slip system is  $\langle 100 \rangle \{110\}$  only slightly below  $\langle 111 \rangle \{110\}$ . These results show that the  
148 plasticity of ice X is dominated by dislocation glide in the  $\{110\}$  planes at all pressures and that it  
149 becomes more isotropic with increasing pressure. It also shows two regimes dominated by  
150  $\langle 110 \rangle \{110\}$  at low pressures going to  $\langle 100 \rangle \{110\}$  at high pressures. Thus the dominant system at  
151 low pressure becomes the hardest in the high-pressure regime.

152 For large ocean exoplanets our results show a change in rheology taking place inside the  
153 solid ice mantle, with different regimes between the shallow and deep parts. Our modeling also  
154 suggests the shallower parts would be dominated by a strong plastic anisotropy and a relatively low  
155 elastic anisotropy. The deeper parts would have a very strong elastic anisotropy, associated with a  
156 relative low plastic anisotropy.

157 For small ocean exoplanets, or less  $\text{H}_2\text{O}$ -rich planetary bodies only the  $\langle 111 \rangle \{110\}$  slip  
158 system is believed to be dominant in the ice X mantle, as the pressure at the ice mantle – silicate  
159 boundary is believed to be always smaller than 250 GPa [Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010].  
160 In this case of course we anticipate there would be no change of mechanism for plasticity.

161 The results presented here do not take specifically into consideration the dependence of the  
162 dislocation dynamics on temperature, nor the diffusion creep. They both can become important  
163 factors in geodynamical modeling as the temperature inside ocean exoplanets may reach up to  
164 2000K [Sotin and Grasset, 2007; Fu et al., 2010]. Under these conditions, just below the onset of  
165 superionicity [Benoit et al., 1996; Cavazzoni, 1999; Goncharov et al., 2005, Guthrie et al., 2013],  
166 proton diffusivity can be high enough to affect the mechanical behavior of ice.

167 In conclusion, we performed first principle calculations based on density-functional theory  
168 to obtain the mechanical properties of ice X throughout its pressure stability range. We determine  
169 the elastic constants tensor and the misfit energies in the two most likely glide planes,  $\{100\}$  and  
170  $\{110\}$ . Then we employ the Peierls-Nabarro model to determine the glide systems, the spread of the  
171 dislocations and the critical stresses needed to initiate the glide. We show that the easiest glide  
172 systems are  $\langle 110 \rangle \{110\}$  and  $\langle 100 \rangle \{110\}$  respectively at low and high pressure. This corresponds

173 to a rheological transition that might occur in the mid-solid mantle of giant ocean exoplanets. This  
174 prediction is further supported by the  $\langle 110 \rangle \{110\}$  transforming into the hardest slip system at high  
175 pressures. Further calculations must be performed to explicitly take into account the effect of  
176 temperature and hydrogen diffusion.

177

#### 178 **Acknowledgments :**

179 All the DFT calculations were performed on the JADE machine at CINES under grant stl2816.  
180 This study was also supported by the French “Programme National de Planétologie” of the Institut  
181 National des Sciences de l’Univers (INSU) and partly by funding from the European Research  
182 Council under the Seventh Framework Programme (FP7), ERC grant N°290424 – RheoMan. to  
183 Patrick Cordier.

184

185

186 **References**

- 187 Aoki, K., H. Yamawaki, M. Sakashita, and H. Fujihisa (1996), Infrared absorption study of the  
188 hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa, *Phys. Rev. B*, *54*, 15673–15677.
- 189 Benoit, M., M. Bernasconi, P. Focher, and M. Parrinello (1996), New High-Pressure Phase of Ice,  
190 *Phys. Rev. Lett.*, *76*, 2934–2936.
- 191 Blöchl, P. E. (1994), Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, *50*, 17953–17979.
- 192 Caracas, R. (2008), Dynamical Instabilities of Ice X, *Phys. Rev. Lett.*, *101*, 085502.
- 193 Carrez, P., and P. Cordier (2010), Modeling dislocations and plasticity of deep earth materials, *Rev.*  
194 *Miner. Geochem.*, *71*, 225–251.
- 195 Carrez, P., P. Cordier, D. Mainprice, and A. Tommasi (2006), Slip systems and plastic shear  
196 anisotropy in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite: insights from numerical modelling, *Eur. J. Mineral.*, *18*,  
197 149–160.
- 198 Cavazzoni, C. (1999), Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet  
199 Conditions, *Science*, *283*, 44–46.
- 200 Cernicharo, J., and J. Crovisier (2005), Water in space: the water world of ISO, *Space Sci Rev*, *119*,  
201 29–69.
- 202 Cordier, P. (2002), Dislocations and Slip Systems of Mantle Minerals, *Rev. Miner. Geochem.*, *51*,  
203 137–179.
- 204 Cordier, P., J. Amodeo, and P. Carrez (2012), Modelling the rheology of MgO under Earth's mantle  
205 pressure, temperature and strain rates, *Nature*, *481*, 177–180.
- 206 Durham, W. B., O. Prieto-Ballesteros, D. L. Goldsby, and J. S. Kargel (2010), Rheological and  
207 Thermal Properties of Icy Materials, *Space Sci Rev*, *153*, 273–298.
- 208 Fu, R., R. O'Connell, and D. Sasselov (2010), The Interior Dynamics of Water Planets, *Astrophys.*  
209 *Journal*, *708*, 1326–1334.
- 210 Goncharov, A. F., N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, and J. M.  
211 Zaug (2005), Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions, *Phys. Rev. Lett.*, *94*,  
212 125508.
- 213 Goncharov, A. F., V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, and H. K. Mao (1996),  
214 Compression of Ice to 210 Gigapascals: Infrared Evidence for a Symmetric Hydrogen-Bonded  
215 Phase, *Science*, *273*, 218–220.
- 216 Guthrie, M.R. Boehler, C. A. Tulk, J. J. Molaison, A. M. dos Santos, K. Li, R. J. Hemley (2013)  
217 Neutron diffraction observations of interstitial protons in dense ice, *Proc Nat. Acad. Sci.*,  
218 doi:10.1073/pnas.1309277110.
- 219 Holzapfel, W. B. (1972), On the Symmetry of the Hydrogen Bonds in Ice VII, *J. Chem. Phys.*, *56*,  
220 712–715.
- 221 Joós, B., and M. Duesbery (1997), The Peierls Stress of Dislocations: An Analytic Formula, *Phys.*

- 222      *Rev. Lett.*, 78, 266–269.
- 223      Kamb, B., and B. L. Davis (1964), Ice VII, the densest form of ice, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 52, 1433–  
224      1439.
- 225      Karato, S., and P. Wu (1993), Rheology of the Upper Mantle: A Synthesis, *Science*, 260, 771–778.
- 226      Kresse, G., and J. Furthmüller (1996a), Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals  
227      and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, 6, 15–50.
- 228      Kresse, G., and J. Furthmüller (1996b), Efficient iterative schemes for ab initio total-energy  
229      calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54, 11169–11186.
- 230      Léger, A., F. Selsis, C. Sotin, T. Guillot, D. Despois, D. Mawet, M. Ollivier, A. Labèque, C. Valette,  
231      and F. Brachet (2004), A new family of planets? *Icarus*, 169, 499–504.
- 232      Militzer, B., and H. F. Wilson (2010), New phases of water ice predicted at megabar pressures,  
233      *Phys. Rev. Lett.*, 105, 195701.
- 234      Nabarro, F. R. N. (1947), Dislocations in a simple cubic lattice, *Proc. Phys. Soc.*, 59, 256–272.
- 235      Peierls, R. (1940), The Size of a Dislocation, in *Selected Scientific Papers of Sir Rudolf Peierls*, vol.  
236      19, pp. 273–276, Selected Scientific Papers of Sir Rudolf Peierls.
- 237      Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1996), Generalized Gradient Approximation Made  
238      Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868.
- 239      Putrino, A., and M. Parrinello (2002), Anharmonic Raman Spectra in High-Pressure Ice from Ab  
240      Initio Simulations, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 176401.
- 241      Schoeck, G. (2005), The Peierls model: Progress and limitations, *Mater. Sci. Eng. A400-401*, 7–17.
- 242      Sotin, C., and O. Grasset (2007), Mass-radius curve for extrasolar Earth-like planets and ocean  
243      planets, *Icarus*, 191, 337–351.
- 244      William B Durham, S. H. K. L. A. S. (1997), Creep of water ices at planetary conditions: A  
245      compilation, *J. Geophys. Research*, 102, 16293–16302.
- 246
- 247



248 Table 1: Elasticity of ice X at several pressure. The anisotropy factor,  $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ .  $\rho$  is  
249 density.

P (GPa)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	A
80	3.05	535	413	419	6.8
100	3.17	583	474	460	8.4
150	3.45	757	633	576	9.3
250	3.90	1027	932	786	16.7
320	4.17	1162	1116	894	38.5
350	4.28	1216	1204	955	155.9
380	4.38	1296	1293	1016	735.6
450	4.60	1510	1528	1182	-

250

251 Table 2: Core width  $\xi$  for each slip system from 100 to 350 GPa derived from the PN model. For  
252 perfect dislocations ( $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle \{110\}$  dislocations) the core width,  $\xi$ , is defined as the full  
253 width at half maximum of the dislocation density function  $\rho(x)$ ; for the  $\langle 111 \rangle$  dissociated  
254 dislocation, it is defined as the distance between the two partials.

Slip System $\langle uvw \rangle \{hkl\}$	$\xi$ (Å)							
	100 GPa		150 GPa		250 GPa		350 GPa	
	screw	edge	screw	edge	screw	edge	screw	edge
$\langle 100 \rangle \{100\}$	4.4	2.1	3.8	1.8	3.2	1.2	2.8	0.7
$\langle 100 \rangle \{110\}$	5.6	4	5.2	3.4	4	2.4	3.4	2
$\langle 110 \rangle \{110\}$	4.8	6.4	3.3	4.8	1.6	2.4	0.9	1.3
$\langle 111 \rangle \{110\}$	5	14.2	4.8	14.1	4.2	14	2.6	10.9

255

256

257 Table 3: Peierls stresses for each slip system from 100 to 350 GPa determined with the PN model.  
258 The maximum value for each slip system (screw or edge dislocation) is written in bold and is taken  
259 as the CRSS.

Slip System $\langle uvw \rangle \{hkl\}$	$\sigma_P$ (Gpa)							
	100 Gpa		150 Gpa		250 Gpa		350 Gpa	
	screw	edge	screw	edge	screw	edge	screw	edge
$\langle 100 \rangle \{100\}$	1.01	<b>38.12</b>	1.53	<b>70.60</b>	11.32	<b>167.99</b>	30.79	<b>353.06</b>
$\langle 100 \rangle \{110\}$	<b>4.53</b>	1.50	7.27	<b>8.05</b>	3.57	<b>40.68</b>	10.77	<b>68.41</b>
$\langle 110 \rangle \{110\}$	<b>1.02</b>	0.98	<b>5.34</b>	5.17	<b>234.65</b>	43.54	<b>121.24</b>	114.94
$\langle 111 \rangle \{110\}$	<b>17.45</b>	3.69	<b>47.42</b>	6.96	<b>59.59</b>	16.39	<b>73.58</b>	18.18

260

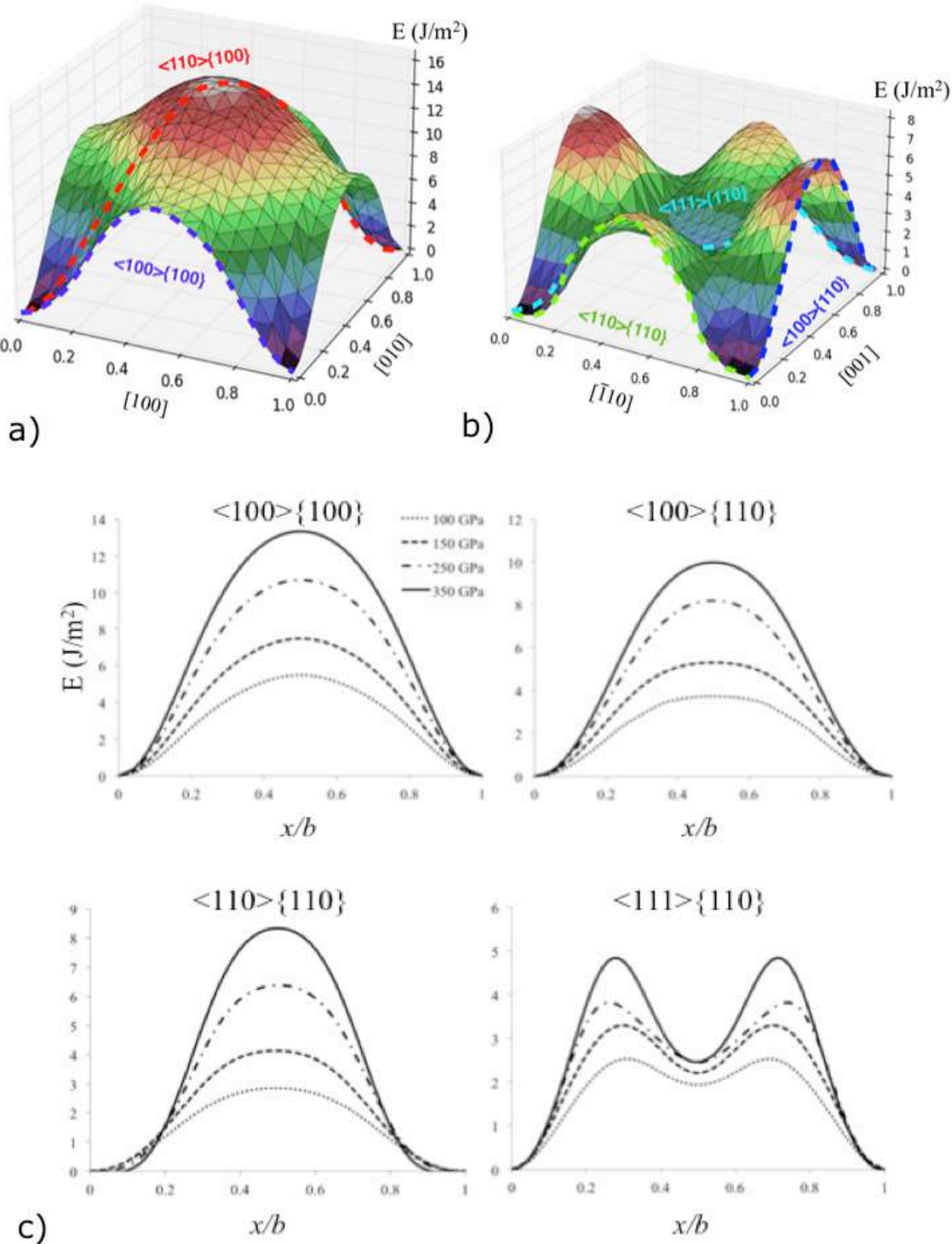
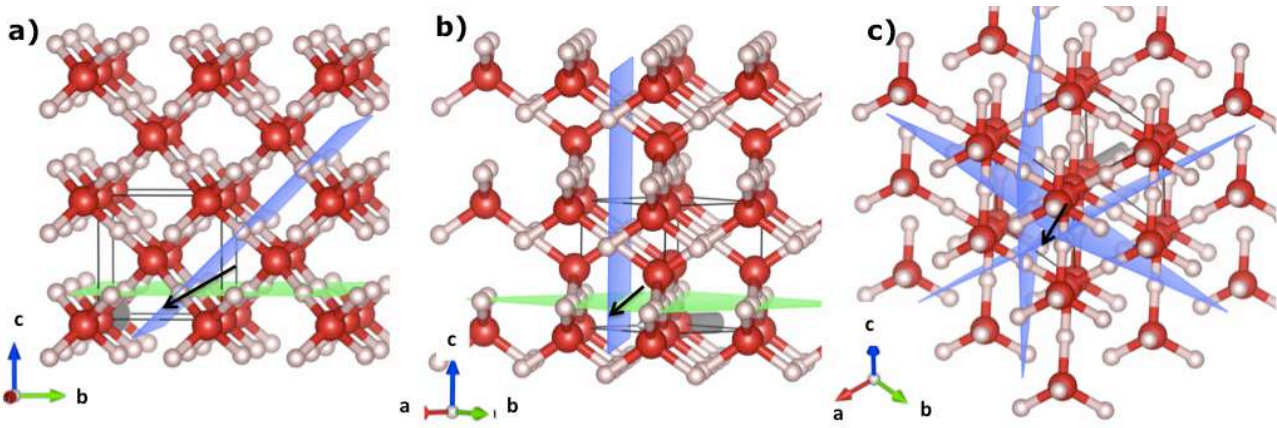


Figure 1. Energetics of the  $\{100\}$  (a) and  $\{110\}$  (b)  $\gamma$ -surfaces at 250 GPa.  $x$  and  $y$  axes in reduced coordinates along two crystallographic directions,  $z$  axis energy density in J/m<sup>2</sup>. The major glide systems are represented with dashed lines. (c) Several  $\gamma$ -lines are shown as cross-sections through the  $\gamma$ -surfaces for various pressures, showing a clear tendency of increase of energy barriers with pressure.

264

265



266

267

Figure 2. 3D view of the three Burgers vectors of dislocations in ice X:  $\langle 100 \rangle$  (a),  $\langle 110 \rangle$  (b), and  $\langle 111 \rangle$  (c), and their supporting glide systems:  $\{100\}$  (green), and  $\{110\}$  (blue).

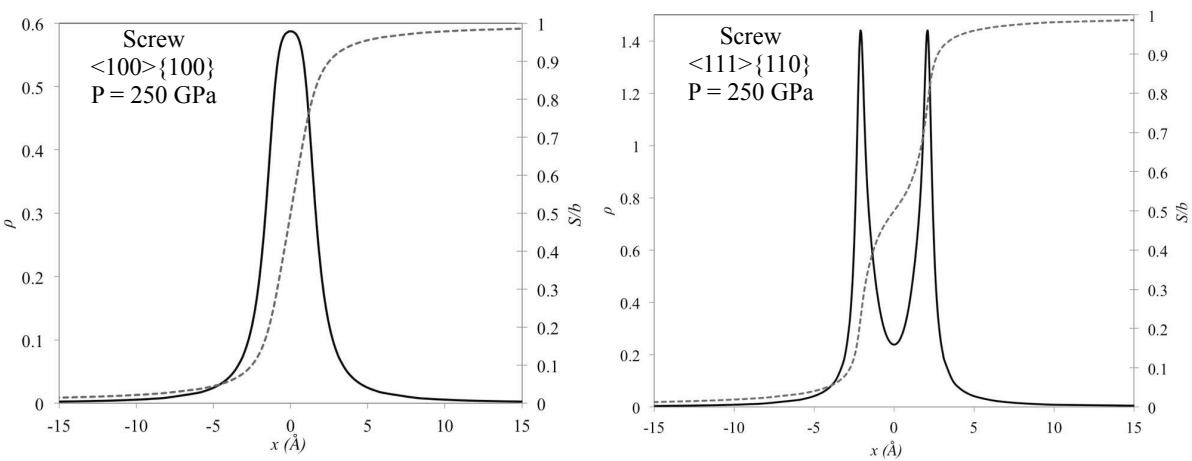


Figure 3. Disregistry  $S$  (grey dashed line) and dislocation density  $\rho$  (black line) plotted as function of the distance along the dislocation core for screw dislocations on  $\langle 100 \rangle \{100\}$  and  $\langle 111 \rangle \{110\}$  slip systems at 250 GPa.

Ce chapitre nous a permis de montrer comment le calcul théorique sous la forme du calcul *ab initio* et du modèle de Peierls Nabarro permet d'étudier certaines des propriétés rhéologiques d'un matériaux, en s'affranchissant des fortes contraintes expérimentales. Cette étude ne permet pas d'obtenir une loi rhéologique utilisable par exemple dans les modèles numériques de dynamique interne. Cependant, elle permet d'obtenir les premières informations sur les propriétés mécaniques jusqu'alors totalement inconnues d'un matériaux d'intérêt en planétologie. La détermination de l'effet de la température semble être l'étape suivante logique à cette étude et devrait permettre à terme d'obtenir une vision plus réaliste de la rhéologie et de la dynamique des manteaux riches en  $\text{H}_2\text{O}$ .



# Conclusions générales et perspectives

Le but de ce travail de thèse était d'étudier les propriétés thermodynamiques des glaces de haute pression dans le binaire  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ . Ceci a été réalisé dans le but d'estimer les effets d'un sel tel que  $\text{NaCl}$  sur la structure interne, l'évolution chimique et la potentielle d'habitabilité des corps planétaires riches en  $\text{H}_2\text{O}$  comme les satellites de glace ou les planètes Océan. Une partie de ce travail était dédié à la rhéologie à ultra-haute pression des manteaux de glace au sein des exoplanètes riches en  $\text{H}_2\text{O}$ , importante pour l'étude de la convection et donc de l'évolution de ces planètes. Les mesures expérimentales *in situ* réalisées à haute pression ont permis d'étudier la fusion des glaces de haute pression VI et VII en présence de sel dissout, de mesurer le partage du sel entre le fluide et la glace ainsi que d'affiner les équations d'état des glaces de haute pression à des conditions thermodynamiques pertinentes pour ces corps planétaires. De plus, l'étude théorique réalisée sur les propriétés mécaniques de la glace X permet un nouvel éclairage sur la rhéologie des manteaux des exoplanètes riches en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Un intérêt particulier la métrologie, l'attention particulière portée sur la mesure de pression par fluorescence du rubis met en évidence l'importance de la calibration de l'effet de la température dans la gamme de pression à laquelle j'ai travaillé. Une calibration systématique des lots de rubis paraît donc importante pour qui souhaite utiliser cette méthode aux pressions inférieures à 10 GPa.

Les mesures *in situ* à haute pression des courbes de fusion des glaces VI et VII entre 0.8 et 6 GPa en utilisant le dispositif de cellule à enclumes diamant ont permis de mettre en évidence les effets du sel sur la stabilité des fluides aqueux riches en  $\text{NaCl}$ . Ces expériences ont permis de quantifier le déplacement des courbes de fusion des glaces VI et VII et de fournir un modèle permettant de prédire les conditions thermodynamiques du liquidus en fonction de la concentration en  $\text{NaCl}$ . De plus, ces résultats ont permis de décrire pour la première fois une inversion de densité à partir d'une concentration de  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Au delà de cette concentration, les fluides enrichis en sels deviennent plus denses que la glace VI. Ces observations ont d'importantes implications potentielles en planétologie et en exobiologie car elles permettraient la stabilité thermodynamique de poche de liquides riches en sel en interaction avec le manteau silicaté. De plus, pour des concentrations inférieures à  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$  la masse volumique des fluides plus faible que celle de la glace VI suggère la migration de ces fluides à travers le manteau de glace VI profonde. Ces résultats appellent à réaliser de nouvelles études numérique et analogique sur la stabilité au cours des temps

géologiques de ces poches de fluide dense et d'estimer la capacité des fluides plus légers que la glace à migrer à travers le manteau de glace VI pour rejoindre l'océan. De plus, la généralisation à d'autres composés susceptibles d'être en solution au sein des corps riches en  $\text{H}_2\text{O}$ , comme les composés riches en potassium, et l'étude de système plus complexe comme les systèmes ternaires nécessitent encore d'être étudiés. La méthodologie développée ici est adaptée aux mesures des points de fusion et de l'observation de possibles inversions de densité dans cette gamme de pressions et de températures et pourrait aussi être utilisée dans le cas des systèmes  $\text{H}_2\text{O-MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O-(NH}_4)_2\text{SO}_4$  ainsi que pour des systèmes ternaire.

Des expériences préliminaires le long du solidus des glaces dans le binaire  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  ont permis d'observer la dépolymérisation au sein de la structure de la glace VII par l'incorporation de NaCl par spectroscopie Raman. Ces expériences ont aussi permis de mettre en évidence les phénomènes d'homogénéisation chimique au sein de la structure de la glace VII à haute température où les différences de polymérisation au sein du cristal observées en dessous de 390 K ne sont plus mesurées à plus haute température. Ces mesures nécessitent d'être complétées par des expériences à d'autres concentrations en s'affranchissant des cycles de compression/décompression qui semblent fortement influencer la mesure de pression.

Ces mesures ont ensuite été complétées par des mesures du partage d'un sel analogue au NaCl, le RbI présentant l'avantage d'être détectable *in situ* en CED en utilisant la fluorescence des rayons X source synchrotron (Ligne ID-27, ESRF). Ces mesures ont permis de calculer les coefficients de partage de RbI entre la glace VI et le fluide aqueux, entre la glace VII et le fluide aqueux et donc entre la glace VI et la glace VII. Si RbI reste incompatible vis à vis des glaces VI et VII, la solubilité est plus grande dans la glace VII et le partage entre la glace VI et la glace VII est estimé à  $4.5(\pm 2.7) \cdot 10^{-2}$ . La détermination des coefficients de partage par fluorescence X couplée à la mesure des volumes de maille cristallographiques par diffraction des rayons X a aussi permis de dériver les densités des glaces étudiées. Si ces mesures se sont révélées fructueuses pour le système  $\text{H}_2\text{O-RbI}$ , l'extension au NaCl reste encore à réaliser. De plus, la cartographie de fluorescence X a prouvée son utilité pour la détermination *in situ* des coefficients de partage dans les glaces de haute pression. Cette méthodologie pourra donc être utilisée à l'avenir pour étudier le fractionnement d'autres sels plus gros comme par exemple pour un sel analogue au  $\text{MgSO}_4$ . Les techniques utilisées durant ce travail de thèse sont adaptées à ce genre d'expérience et devraient être utilisées dans ce sens à l'avenir. Il serait également utile de confirmer de manière *in situ* l'exsolution de sel prédite par nos résultats lors de la transition glace VII  $\rightarrow$  glace VI.

Les modèles conceptuels d'intérieurs planétaires et de processus d'échange en soluté présentés dans ce manuscrit nécessitent aussi d'être étudiés plus en détail. Dans le cas des satellites de glace, une fois la solubilité et le coefficient de partage du NaCl entre le fluide et la glace VI déterminés, il sera nécessaire d'étudier l'efficacité de la convection pour apporter du sel vers l'océan. Dans le cas de la glace VII contenant du sel, il serait intéressant de pouvoir étudier si le flux de chaleur permet la convection double diffusive et d'influencer le flux de sel vers le sommet du manteau.



Dans l'autre grand axe de ce travail de thèse, les résultats obtenus à partir des calculs *ab initio* et du modèle de Peierls Nabarro ont permis d'étudier le comportement élastique et les dislocations au sein de la glace X sur l'ensemble de son champ de stabilité entre 100 et 350 GPa. Ces résultats ont montré le caractère élastique hautement anisotrope de la glace X à haute pression, et son caractère quasi-isotrope d'un point de vue plastique à haute pression. Si en dessous de 200 GPa le système de glissement  $\langle 110 \rangle \{110\}$  est prédit comme dominant la déformation, à 350 GPa toutes les directions de glissement deviennent quasi-équivalentes sur le plan  $\{110\}$  et la déformation est alors quasi-isotrope. Cette transition suggère un changement de rhéologie entre 150 et 250 GPa au sein des exoplanètes océan de grande taille. Ce travail constitue un premier pas vers la détermination des lois rhéologiques de la glace X, qui pourront alors être utilisées pour étudier la dynamique interne des exoplanètes riches en  $H_2O$ . Il sera nécessaire dans l'avenir de déterminer l'effet de la température et de la diffusion des protons sur la contrainte de Peierls et de déterminer l'influence des taux de déformations sur les mécanismes de déformation.



# Références

- Adams, L. (1931). Equilibrium in binary systems under pressure. I. An experimental and thermodynamic investigation of the system, NaCl-H<sub>2</sub>O, at 25°C. *Journal of the American Chemical Society*, 53(10):3769–3813.
- Adams, L. H. and Gibson, R. E. (1930). The melting curve of sodium chloride dehydrate. An experimental study of an incongruent melting at pressures up to twelve thousand atmospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 52:4252–4264.
- Anderson, J. D., Jacobson, R., Lau, E. L., Moore, W., and Schubert, G. (2001a). Io's gravity field and interior structure. *Journal of Geophysical Research*, 106:32963–32970.
- Anderson, J. D., Jacobson, R., McElrath, T., Moore, W., Schubert, G., and Thomas, P. (2001b). Shape, mean radius, gravity field, and interior structure of Callisto. *Icarus*, 53:157–161.
- Anderson, J. D., Lau, E. L., Sjogren, W. L., Schubert, G., and Moore, W. B. (1996). Gravitational constraints on the internal structure of Ganymede. *Nature*, 384:541–543.
- Anderson, J. D., Schubert, G., Jacobson, R. A., Lau, E. L., Moore, W. B., and Sjogren, W. L. (1998). Europa's differentiated internal structure: Inferences from four Galileo measurements. *Science*, 281:2019–2022.
- Andrault, D., Petitgirard, S., Lo Nigro, G., Devidal, J.-L., Veronesi, G., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2012). Solid–liquid iron partitioning in Earth's deep mantle. *Nature*, 487(7407):354–357.
- Angel, R. J. (2000). Equations of state. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41(1):35–59.
- Antsyshkin, D. V., Dunaeva, A. N., and Kuskov, O. L. (2010). Thermodynamics of phase transitions in the system ice VI–ice VII–water. *Geochemistry International*, 48(7):633–642.
- Archer, D. and Buffett, B. (2005). Time-dependent response of the global ocean clathrate reservoir to climatic and anthropogenic forcing. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6:Q03002.
- Armitage, P. J. (2007). Massive Planet Migration: Theoretical Predictions and Comparison with Observations. *The Astrophysical Journal*, 665(2):1381–1390.

- Atkins, P. and De Paula, J. (2010). *Physical Chemistry*. Oxford University Press, ninth edition.
- Bagdassarov, N. S. and Fradkov, A. S. (1993). Evolution of double diffusion convection in a felsic magma chamber. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 54(3-4):291–308.
- Barclay Kamb, B. L. D. (1964). Ice VII, the sensest form of ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 52(6):1433–1439.
- Barnett, J. D. (1973). An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell. *Review of scientific instruments*, 44(1):1–9.
- Bassett, W. A. (2009). Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Research*, 29(2):163–186.
- Baumgartner, M. and Bakker, R. J. (2008). Raman spectroscopy of pure H<sub>2</sub>O and NaCl-H<sub>2</sub>O containing synthetic fluid inclusions in quartz—a study of polarization effects. *Mineralogy and Petrology*, 95(1-2):1–15.
- Béghin, C., Sotin, C., and Hamelin, M. (2010). Titan’s native ocean revealed beneath some 45 km of ice by a Schumann-like resonance. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(6):425–433.
- Benoit, M., Bernasconi, M., Focher, P., and Parrinello, M. (1996). New High-Pressure Phase of Ice. *Physical Review Letters*, 76(16):2934–2936.
- Bernal, J. D. and Fowler, R. H. (1933). A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–549.
- Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *Journal of Geophysical Research*, 83:1257–1268.
- Blöchl, P. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953–17979.
- Bodenheimer, P. and Pollack, J. B. (1986). Calculations of the accretion and evolution of giant planets: The effects of solid cores. *Icarus*, 67:391–408.
- Bodnar, R. (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solution. *Geochim Cosmochim Acta*, 57:683–684.
- Borchert, M., Wilke, M., Schmidt, C., and Rickers, K. (2009). Partitioning and equilibration of Rb and Sr between silicate melts and aqueous fluids. *Chemical Geology*, 259(1-2):39–47.
- Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*.
- Borucki, W. J. et al. (2012). Kepler-22b: A 2.4 earth-radius planet in the habitable zone of a sun-like star. *The Astrophysical Journal*, 745(2):120.

- Bower, A. F. (2009). *Applied Mechanics of Solids*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Brice, J. C. (1975). Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *Journal of Crystal Growth*, 28(2):249–253.
- Bridgman, P. W. (1912). Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 47(13):441–558.
- Bridgman, P. W. (1937). The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm<sup>2</sup>. *The Journal of Chemical Physics*, 5(12):964–966.
- Bridgman, P. W. (1940). The compression of 46 substances to 50,000 kg/cm<sup>2</sup>. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, pages 21–51.
- Bridgman, P. W. (1948a). Rough compression of 177 substances to 40,000 kg/cm<sup>2</sup>. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, pages 71–87.
- Bridgman, P. W. (1948b). The linear compression of various single crystals to 30,000 kg/cm<sup>2</sup>. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, pages 89–99.
- Brown, M. E. and Hand, K. P. (2013). Salts and radiation products at the surface of Europa. *The Astronomical Journal*, 145(4):110.
- Brubach, J., Mermet, A., and Filabozzi, A. (2005). Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *The Journal of Chemical Physics*, 122(18):184509.
- Brunetti, A., Sanchez del Rio, M., Golosio, B., Siminovic, A., and Somogyi, A. (2004). A library for x-ray-matter interaction cross sections for x-ray fluorescence applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59:1725–1731.
- Cai, J., Lu, C., Yap, P., and Wang, Y. (2002). How to affect stacking fault energy and structure by atom relaxation. *Applied Physics Letters*, 81:3543–3545.
- Cai, W., Bulatov, V. V., J. C., Li, J., and S, Y. (2004). *Dislocation Core Effects on Mobility*. *Dislocations in Solids*, volume 12. North-Holland Pub.
- Canup, R. M. and Ward, W. R. (2002). Formation of the Galilean Satellites: Conditions of Accretion. *The Astronomical Journal*, 124:3404–3423.
- Caracas, R. (2008). Dynamical Instabilities of Ice X. *Physical Review Letters*, 101:085502–3.
- Carlson, R., Calvin, W., and Dalton, J. (2009). Europa’s surface composition. *Geophysical Research Letters*, 25(17):3257–3260.

- Carrez, P. and Cordier, P. (2010). Modeling Dislocations and Plasticity of Deep Earth Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1):225–251.
- Carrez, P., Cordier, P., Mainprice, D., and Tommasi, A. (2006). Slip systems and plastic shear anisotropy in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ringwoodite: insights from numerical modelling. *European Journal of Mineralogy*, 18(2):149–160.
- Carrez, P., Walker, A., Metsue, A., and Cordier, P. (2008). Evidence from numerical modelling for 3D spreading of [001] screw dislocations in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  forsterite. *Philosophical Magazine*, 88:2477–2485.
- Castillo-Rogez, J. C. and Lunine, J. I. (2010). Evolution of Titan’s rocky core constrained by Cassini observations. *Geophysical Research Letters*, 37(20):L20205.
- Cernicharo, J. and Crovisier, J. (2005). Water in space: the water world of ISO. *Space Science Reviews*, 119:29–69.
- Chalmers, B. and Martius, U. M. (1952). Slip Planes and the Energy of Dislocations. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 213:175–185.
- Chervin, J., Canny, B., Besson, J., and Pruzan, P. (1995). A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Review of scientific instruments*, 66(3):2595–2598.
- Chervin, J., Canny, B., and Mancinelli, M. (2001). Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. *High Pressure Research*, 21(6):305–314.
- Chollet, M., Daniel, I., Koga, K. T., Morard, G., and van de Moortèle, B. (2011). Kinetics and mechanism of antigorite dehydration: Implications for subduction zone seismicity. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116:B04203.
- Chou, I. (1998). In Situ Observations of a High-Pressure Phase of  $\text{H}_2\text{O}$  Ice. *Science*, 281(5378):809–812.
- Choukroun, M. (2007). *Etude expérimentale et thermodynamique des hydrates sous pression : Applications à Titan*. PhD thesis, Université de Nantes.
- Choukroun, M. and Grasset, O. (2007). Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain. *The Journal of Chemical Physics*, 127(12):124506.
- Choukroun, M. and Grasset, O. (2010). Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia-water diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. *The Journal of Chemical Physics*, 133:144502–144013.
- Choukroun, M., Grasset, O., Tobie, G., and Sotin, C. (2010). Stability of methane clathrate hydrates under pressure: Influence on outgassing processes of methane on Titan. *Icarus*, 205(2):581–593.

- Choukroun, M., Morizet, Y., and Grasset, O. (2007). Raman study of methane clathrate hydrates under pressure: new evidence for the metastability of structure II. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(4):440–451.
- Chyba, C. F. and Hand, K. P. (2005). Astrobiology: The Study of the Living Universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 43(1):31–74.
- Cochran, W. D. et al. (2011). Kepler-18B, C, and D: A system of three planets confirmed by transit timing variations, light curve validation, warm-spitzerphotometry, and radial velocity measurements. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 197:7 (19pp).
- Cole, G. H. A. and Woolfson, M. M. (2002). *Planetary Science. The Science of Planets Around Stars*. Taylor & Francis.
- Consolmagno, G. J. and Lewis, J. S. (1978). The evolution of icy satellite interiors and surfaces. *Icarus*, 34(2):280 – 293.
- Coradini, A., Magni, G., and Turrini, D. (2010). From gas to satellitesimals: disk formation and evolution. *Space Science Reviews*, 153:411–429.
- Cordier, P. (2002). Dislocations and Slip Systems of Mantle Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 51(1):137–179.
- Cordier, P., Amodeo, J., and Carrez, P. (2012). Modelling the rheology of MgO under Earth’s mantle pressure, temperature and strain rates. *Nature*, 481:177–180.
- Cordier, P., Ungár, T., Zsoldos, L., and Tichy, G. (2004). Dislocation creep in MgSiO<sub>3</sub> perovskite at conditions of the Earth’s uppermost lower mantle. *Nature*, 428(6985):837–840.
- Coustonis, A., Tokano, T., Burger, M. H., Cassidy, T. A., Lopes, R. M., Lorenz, R. D., Retherford, K. D., and Schubert, G. (2010). Atmospheric/Exospheric Characteristics of Icy Satellites. *Space Science Reviews*, 153(1-4):155–184.
- Dalton, III, J. B., Shirley, J. H., and Kamp, L. W. (2012). Europa’s icy bright plains and dark lineae: Exogenic and endogenic contributions to composition and surface properties. *Journal of Geophysical Research*, 117(E3):E03003.
- D’Arrigo, G. (1981). Raman scattering and structure of normal and supercooled water. *The Journal of Chemical Physics*, 75(9):4264–4270.
- Datchi, F. (1999). *Etude expérimentale sous haute pression et températures des courbes de fusion de l’hydrogène, l’eau, l’hélium et l’argon*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

- Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P., Letoullec, R., Le Godec, Y. L., and Canny, B. (2007). Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 27(4):447–463.
- Datchi, F., Loubeyre, P., and Letoullec, R. (2000). Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H<sub>2</sub>O), and hydrogen (H<sub>2</sub>). *Physical Review B*, 61(10):6535–6546.
- Day, S., Asphaug, E., and Bruesch, L. (2002). Cumulates, Dykes and Pressure Solution in the Ice-Salt Mantle of Europa: Geological Consequences of Pressure Dependent Liquid Compositions and Volume Changes During Ice-Salt Melting Reactions. *AGU Fall Meeting Abstracts*, page B507.
- De Pater, I. and Lissauer, J. J. (2010). *Planetary Sciences*. Cambridge University Press.
- Denoual, C. (2004). Dynamical modeling by combining Peierls-Nabarro and Galerkin methods. *Physical Review B*, 70:024106.
- Denoual, C. (2007). Modeling dislocation by coupling Peierls-Nabarro and element-free Galerkin methods. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 196:1915–1923.
- Des Marais, D. J., Harwit, M. O., Jucks, K. W., Kasting, J. F., Lin, D. N. C., Lunine, J. I., Schneider, J., Seager, S., Traub, W. A., and Woolf, N. J. (2002). Remote Sensing of Planetary Properties and Biosignatures on Extrasolar Terrestrial Planets. *Astrobiology*, 2(2):153–181.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A. (2008). *Group Theory. Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer Verlag.
- Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M.-C., and Rull, F. (2002). Determination of Chlorinity in Aqueous Fluids Using Raman Spectroscopy of the Stretching Band of Water at Room Temperature: Application to Fluid Inclusions. *Applied spectroscopy*, 56(1):99–106.
- Dunaeva, A. N., Antsyshkin, D. V., and Kuskov, O. L. (2010). Phase diagram of H<sub>2</sub>O: Thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices. *Solar System Research*, 44(3):202–222.
- Durham, W. B., Kirby, S. H., and Stern, L. A. (1997). Creep of water ices at planetary conditions: A compilation. *Journal of Geophysical Research*, 102:16293–16302.
- Durham, W. B., Prieto-Ballesteros, O., Goldsby, D. L., and Kargel, J. S. (2010). Rheological and Thermal Properties of Icy Materials. *Space Science Reviews*, 153(1-4):273–298.
- Durham, W. B. and Stern, L. A. (2001). Rheological Properties of water ice - Applications to satellites of the outer Planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 29(1):295–330.
- Durham, W. B., Stern, L. A., and Kirby, S. H. (1996). Rheology of water ices V and VI. *Journal of Geophysical Research*, 101:2989–3001.



- Fei, Y., Mao, H.-k., and Hemley, R. J. (1993). Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H<sub>2</sub>O–ice VII to 20 GPa. *The Journal of Chemical Physics*, 99(7):5369–5373.
- Fletcher, N. H. (1970). *The Chemical Physics of Ice*. Cambridge University Press.
- Forman, R. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D., and Block, S. (1972). Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science*, 176(4032):284–285.
- Fortes, A. D. (2012). Titan’s internal structure and the evolutionary consequences. *Planetary and Space Science*, 60(1):10–17.
- Fortes, A. D. and Choukroun, M. (2010). Phase Behaviour of Ices and Hydrates. *Space Science Reviews*, 153(1-4):185–218.
- Fortes, A. D., Wood, I. G., Tucker, M. G., and Marshall, W. G. (2012). The P–V–T equation of state of D<sub>2</sub>O ice VI determined by neutron powder diffraction in the range 0 < P < 2.6 GPa and 120 < T < 330 K, and the isothermal equation of state of D<sub>2</sub>O ice VII from 2 to 7 GPa at room temperature. *Journal of Applied Crystallography*, 45(3):523–534.
- Fortes, A. D., Wood, I. G., Voadlo, L., Knight, K. S., Marshall, W. G., Tucker, M. G., and Fernandez-Alonzon, F. (2009). Phase behavior and thermoelastic properties of perdeuterated ammonia hydrate and ice polymorphs from 0 to 2 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, 42(5):846–866.
- Frank, M., FEI, Y., and HU, J. (2004). Constraining the equation of state of fluid H<sub>2</sub>O to 80 GPa using the melting curve, bulk modulus, and thermal expansivity of Ice VII. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13):2781–2790.
- Frank, M., Runge, C., Scott, H., Maglio, S., Olson, J., Prakapenka, V., and Shen, G. (2006). Experimental study of the NaCl–H<sub>2</sub>O system up to 28 GPa: Implications for ice-rich planetary bodies. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 155(1-2):152–162.
- Frank, M., Scott, H., Maglio, S., and Prakapenka, V. (2008). Temperature induced immiscibility in the NaCl–H<sub>2</sub>O system at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 170(1-2):107–114.
- Frank, M. R., Aarestad, E., Scott, H. P., and Prakapenka, V. B. (2013). A comparison of ice VII formed in the H<sub>2</sub>O, NaCl–H<sub>2</sub>O, and CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O systems: Implications for H<sub>2</sub>O-rich planets. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 215(C):12–20.
- Frei, D., Liebscher, A., Franz, G., Wunder, B., Klemme, S., and Blundy, J. (2008). Trace element partitioning between orthopyroxene and anhydrous silicate melt on the lherzolite solidus from 1.1 to 3.2 GPa and 1,230 to 1,535 °C in the model system Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(4):473–490.

- Fressin, F. et al. (2011). Two Earth-sized planets orbiting Kepler-20. *Nature*, 482(7384):195–198.
- Fu, R., O’Connell, R., and Sasselov, D. (2010). The Interior Dynamics of Water Planets. *The Astrophysical Journal*, 708:1326–1334.
- Gaffney, E. S. and Ahrens, T. J. (1980). Identification of ice VI on the Hugoniot of ice Ih. *Geophysical Research Letters*, 7(5):407–409.
- Gagnon, R. E., Kieft, H., Clouter, M. J., and Whalley, E. (1990). Acoustic velocities and densities of polycrystalline ice Ih, II, III, V, and VI by Brillouin spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 92(3):1909.
- Galileo, G. (1610). *Sidereus Nuncius*.
- Ghosh, M. K., Re, S., Feig, M., Sugita, Y., and Choi, C. H. (2013). Interionic Hydration Structures of NaCl in Aqueous Solution: A Combined Study of Quantum Mechanical Cluster Calculations and QM/EFP-MD Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(1):289–295.
- Gilliland, R. L. et al. (2013). Kepler-68: Three planets, one with a density between that of earth and ice giants. *The Astrophysical Journal*, 766(1):40.
- Goncharov, A. F., Goldman, N., Fried, L. E., Crowhurst, J. C., Kuo, I.-F. W., Mundy, C. J., and Zaug, J. M. (2005). Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions. *Physical review letters*, 94(12):125508.
- Goncharov, A. F., Sanloup, C., Goldman, N., Crowhurst, J. C., Bastea, S., Howard, W. M., Fried, L. E., Guignot, N., Mezouar, M., and Meng, Y. (2009). Dissociative melting of ice VII at high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 130(12):124514.
- Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Somayazulu, M. S., Hemley, R. J., and Mao, H. K. (1996). Compression of Ice to 210 Gigapascals: Infrared Evidence for a Symmetric Hydrogen-Bonded Phase. *Science*, 273(5272):218–220.
- Gonze, X., Beuken, J. M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G. M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J. Y., and Allan, D. C. (2002). First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25(3):478–492.
- Grasset, O. (2001). Calibration of the R ruby fluorescence lines in the pressure range [0-1 GPa] and the temperature range [250-300 K]. *High Pressure Research*, 21(3-4):139–157.
- Grasset, O., Amiguet, E., and Choukroun, M. (2005). Pressure measurements within optical cells using diamond sensors: accuracy of the method below 1 GPa. *High Pressure Research*, 25(4):255–265.

- Grasset, O. et al. (2013). JUperiter ICy moons Explorer (JUICE): An ESA mission to orbit Ganymede and to characterise the Jupiter system. *Planetary and Space Science*, 78:1–21.
- Grasset, O., Mevel, L., Mousis, O., and Sotin, C. (2001). The Pressure Dependence of the Eutectic Composition in the System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ : Implications for the Deep Liquid Layer of Icy Satellites. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 32:1524.
- Grasset, O. and Pargamin, J. (2005). The ammonia–water system at high pressures: Implications for the methane of Titan. *Planetary and Space Science*, 53(4):371–384.
- Grasset, O., Sotin, C., and Deschamps, F. (2000). On the internal structure and dynamics of Titan. *Icarus*, 48:617–636.
- Green, T. H. and Pearson, N. J. (1985). Rare earth element partitioning between clinopyroxene and silicate liquid at moderate to high pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(1):24–36.
- Gromnitskaya, E. L., Yagafarov, O. F., Lyapin, A. G., Brazhkin, V. V., Wood, I. G., Tucker, M. G., and Fortes, A. D. (2013). The high-pressure phase diagram of synthetic epsomite ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{D}_2\text{O}$ ) from ultrasonic and neutron powder diffraction measurements. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(3):271–285.
- Gross, G. W., Gutjahr, A., and Caylor, K. (1987). Recent experimental work on solute redistribution at the ice/water interface. implications for electrical properties and interface processes. *Le Journal de Physique Colloques*, 48(C1):C1–527–C1–533.
- Gross, G. W., Wong, P. M., and Humes, K. (1977). Concentration dependent solute redistribution at the ice–water phase boundary. III. Spontaneous convection. Chloride solutions. *The Journal of chemical physics*, 67(11):5264–5274.
- Hammersley, A. P. (1998). Fit2D: V 9.129 Reference Manual Version 3.1. *ESRF Internal Report*, ESRF98HA01T.
- Hanslmeier, A. (2011). *Water in the Universe*, volume 368. Astrophysics and Space Science Library, Springer.
- Hart, M. H. (1979). Habitable zones about main sequence stars. *Icarus*, 37(1):351–357.
- Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110.
- Hauck, S. A., Aurnou, J. M., and Dombard, A. J. (2006). Sulfur’s impact on core evolution and magnetic field generation on Ganymede. *Journal of Geophysical Research*, 111:E09008.

- Hausmann, J. (1813). *Handbuch der Mineralogie*, volume 2. Vandenhoeck und Ruprecht.
- Hayashi, H., Ohtani, E., Terasaki, H., and Ito, Y. (2009). The partitioning of Pt–Re–Os between solid and liquid metal in the Fe–Ni–S system at high pressure: Implications for inner core fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16):4836–4842.
- Haynes, W. M., Lide, D. R., and Bruno, T. J. (2012). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, 93 edition.
- Hemley, R. J., Jephcoat, A. P., Mao, H. K., Zha, C. S., Finger, L. W., and Cox, D. E. (1987). Static compression of H<sub>2</sub>O-ice to 128 GPa (1.28 Mbar). *Nature*, 330(6150):737–740.
- Hermann, A., Ashcroft, N. W., and Hoffmann, R. (2012). High pressure ices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(3):745–750.
- Hignette, O., Cloetens, P., Lee, W. K., Ludwig, W., and Rostaing, G. (2003). Hard X-ray microscopy with reflecting mirrors status and perspectives of the ESRF technology. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 104:231–234.
- Hirsch, K. R. and Holzapfel, W. B. (1986). Effect of high pressure on the Raman spectra of ice VIII and evidence for ice X. *The Journal of Chemical Physics*, 84(5):2771–2775.
- Hogenboom, D., Kargel, J. S., and Consolmagno, G. J. (1997). The Ammonia–Water System and the Chemical Differentiation of Icy Satellites. *Icarus*, 128:171–180.
- Hogenboom, D. L., Kargel, J. S., Ganasan, J. P., and Lee, L. (1995). Magnesium sulfate-water to 400 MPa using a novel piezometer: Densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus*, 115(2):258–277.
- Huang, S. S. (1960). The size of habitable planets. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 72:489–493.
- Hubbell, J. H., Coursey, J. S., J. H., and Zucker, D. S. (1998). Bibliography of photon total cross section (attenuation coefficient) measurements. *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*.
- Huppert, H. E. and Turner, J. S. (1981). Double-diffusive convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 106(-1):299–329.
- Husmann, H., Choblet, G., Lainey, V., Matson, D. L., Sotin, C., Tobie, G., and Hoolst, T. (2010). Implications of Rotation, Orbital States, Energy Sources, and Heat Transport for Internal Processes in Icy Satellites. *Space Science Reviews*, 153(1-4):317–348.
- Huygens, C. (1656). *De Saturni Luna observatio nova*.

- Iess, L., Rappaport, N. J., Jacobson, R. A., Racioppa, P., Stevenson, D. J., Tortora, P., Armstrong, J. W., and Asmar, S. W. (2010). Gravity field, shape, and moment of inertia of Titan. *Science*, 327(5971):1367–1369.
- James, D. W. (1968). The thermal diffusivity of ice and water between -40 and + 60° C. *Journal of Materials Science*, 3(5):540–543.
- Ji, M., Umemoto, K., Wang, C.-Z., Ho, K.-M., and Wentzcovitch, R. M. (2011). Ultrahigh-pressure phases of H<sub>2</sub>O ice predicted using an adaptive genetic algorithm. *Physical Review B*, 84(22):220105(4).
- Jia, C., Thust, A., and Urban, K. (2005). Atomic-Scale Analysis of the Oxygen Configuration at a SrTiO<sub>3</sub> Dislocation Core. *Physical review letters*, 95(22):225506.
- Johnson, T. V. (2005). Geology of the Icy satellites. *Space Science Reviews*, 112(1-2):401–420.
- Joós, B. and Duesbery, M. (1997). The Peierls Stress of Dislocations: An Analytic Formula. *Physical Review Letters*, 78(2):266–269.
- Jorgensen, J. D. and Worlton, T. G. (1985). Disordered structure of d<sub>2</sub>O ice vii from in situ neutron powder diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 83(1):329–333.
- Journaux, B., Daniel, I., Caracas, R., Montagnac, G., and Cardon, H. (2013). Influence of NaCl on ice VI and ice VII melting curves up to 6GPa, implications for large icy moons. *Icarus*, 226(1):355–363.
- Karato, S. (2008). Deformation of earth materials: an introduction to the rheology of solid earth. *Cambridge University Press*.
- Kargel, J. S. (1991). Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites. *Icarus*, 94(2):368–390.
- Kargel, J. S. (1992). Ammonia-water volcanism on icy satellites: Phase relations at 1 atmosphere. *Icarus*, 100(2):556–574.
- Kargel, J. S., Croft, S. K., Lunine, J. I., and Lewis, J. S. (1991). Rheological properties of ammonia-water liquids and crystal-liquid slurries: Planetological applications. *Icarus*, 89(1):93–112.
- Kargel, J. S. and Hogenboom, D. L. (1995). The ammonia-water system: An attempt to reconcile the Lafayette and UCLA investigations. *26th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, pages 725–726.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P., and Reynolds, R. T. (1993). Habitable zones around main sequence stars. *Icarus*, 101:106–128.

- Kawamoto, T., Ochiai, S., and Kagi, H. (2004). Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency. *The Journal of Chemical Physics*, 120(13):5867.
- Khurana, K., Kivelson, M., and Stevenson, D. (1998). Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Letters to Nature*, 395:777–780.
- Kirk, R. L. and Stevenson, D. J. (1987). Thermal evolution of a differentiated Ganymede and implication for surface features. *Icarus*, 69:91–134.
- Kivelson, M. and Khurana, K. (2002). The Permanent and Inductive Magnetic Moments of Ganymede. *Icarus*, 157:507–522.
- Klemme, S., Blundy, J. D., and Wood, B. J. (2002). Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17):3109–3123.
- Klotz, S., Bove, L., Strässle, T., Hansen, T., and Saitta, A. (2009). The preparation and structure of salty ice VII under pressure. *Nature Materials*, 8:405–409.
- Kohn, W. and Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:1133–1138.
- Krause, M. O. and Oliver, J. H. (1979). Natural widths of atomic K and L levels,  $K_{\alpha}$  X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2):329.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996a). Efficient *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using plane-wave basis set. *Computational Material Science*, 6:15–50.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54:11169–11186.
- Kuhs, W. F., Finney, J. L., Vettier, C., and Bliss, D. V. (1984). Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII, and VIII by neutron powder diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3612–3623.
- Kuiper, G. (1957). Infrared observations of planets and satellites. *The Astronomical Journal*, 62:295.
- Kuskov, O. L. and Kronrod, V. A. (2005). Internal structure of Europa and Callisto. *Icarus*, 177(2):550–569.
- Lammer, H. et al. (2009). What makes a planet habitable? *Astronomy and Astrophysics Review*, 17:181–249.
- Larson, A. C. and Von Dreele, R. B. (2004). General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, pages 86–748.

- Lawrence, D. J., Feldman, W. C., Goldsten, J. O., Maurice, S., Peplowski, P. N., Anderson, B. J., Bazell, D., McNutt, R. L., Nittler, L. R., Prettyman, T. H., Rodgers, D. J., Solomon, S. C., and Weider, S. Z. (2013). Evidence for Water Ice Near Mercury's North Pole from MESSENGER Neutron Spectrometer Measurements. *Science*, 339(6117):292–296.
- Le Bail, A., Duroy, H., and Fourquet, J. L. (1988). Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23:447–452.
- Léger, A., Selsis, F., Sotin, C., Guillot, T., Despois, D., Mawet, D., Ollivier, M., Labèque, A., Valette, C., and Brachet, F. (2004). A new family of planets? *Icarus*, 169(2):499–504.
- Leliwa-Kopystyski, J., Maruyama, M., and Nakajima, T. (2002). The water-ammonia phase diagram up to 300 MPa: Application to icy satellites. *Icarus*, 159:518–528.
- Lewis, J. S. (2004). *Physics and Chemistry of the Solar System, 2nd edition*. Elsevier Academic Press.
- Lin, J.-F., Militzer, B., Struzhkin, V. V., Gregoryanz, E., Hemley, R. J., and Mao, H.-k. (2004). High pressure-temperature Raman measurements of  $\text{H}_2\text{O}$  melting to 22 GPa and 900 K. *The Journal of Chemical Physics*, 121(17):8423–8427.
- Lissauer, J. J. et al. (2011). A closely packed system of low-mass, low-density planets transiting Kepler-11. *Nature*, 470:53–58.
- Lissauer, J. J. and Stevenson, D. J. (2007). *Formation of giant planets, in Protostars & Planets V, ed.* University of Arizona Press, Tucson.
- Livingston, F. E. and George, S. M. (2002). Effect of Sodium on HCl Hydrate Diffusion in Ice: Evidence for Anion-cation Trapping. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(20):5114–5119.
- Livshits, L. D., Genshaft, Y. S., and N, R. Y. (1963). Equilibrium diagram of the crystal hydrates of  $\text{MgSO}_4$  at high pressures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 8:676–678.
- Lorenz, R. D., Stiles, B. W., Kirk, R. L., Allison, M. D., del Marmo, P. P., Iess, L., Lunine, J. I., Ostro, S. J., and Hensley, S. (2008). Titan's Rotation Reveals an Internal Ocean and Changing Zonal Winds. *Science*, 319(5870):1649–1651.
- Loubeyre, P., Letoullec, R., Wolanin, E., Hanfland, M., and Häusermann, D. (1999). Modulated phases and proton centring in ice observed by X-ray diffraction up to 170 GPa. *Nature*, 397(6719):503–506.
- Lunine, J. I. and Stevenson, D. J. (1987). Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: Application to the origin of methane on Titan. *Icarus*, 70(1):61–77.

- Mainprice, D., Tommasi, A., Ferré, D., Carrez, P., and Cordier, P. (2008). Predicted glide systems and crystal preferred orientations of polycrystalline silicate Mg-Perovskite at high pressure: Implications for the seismic anisotropy in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1-4):135–144.
- Manning, C. E. and Daniel, I. (2008). Influence of NaCl on ice VI and ice VII phase relations and properties: implications for solar system ices. *Science of Solar System Ices (ScSSI): A Cross-Disciplinary Workshop*, 1406:102–103.
- Manning, C. E., Wilke, M., Schmidt, C., and Cauzid, J. (2008). Rutile solubility in albite-H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O at high temperatures and pressures by in-situ synchrotron radiation micro-XRF. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3-4):730–737.
- Mao, H. K., BELL, P. M., Shaner, J. W., and Steinberg, D. J. (1978). Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of applied physics*, 49(6):3276–3283.
- Mason, J. W. (2008). *Exoplanets. Detection, Formation, Properties, Habitability*. Praxis Publishing Ltd.
- McCord, T., Hansen, G., and Hibbitts, C. (2001). Hydrated salt minerals on Ganymede’s surface: Evidence of an ocean below. *Science*, 292(5521):1523–1525.
- McMahon, J. M. (2011). Ground-state structures of ice at high pressures from ab initio random structure searching. *Physical Review B*, 84(22):220104.
- Metsue, A. (2010). *Modélisation des structures de coeurs des dislocations dans les minéraux du manteau terrestre à l’aide du modèle de Peierls-Nabarro*. PhD thesis, Université Lille 1 Sciences et Technologies.
- Metzger, T. H. and Trautmann, C. (1985). Strong atomic displacements around nitrogen in tantalum determined by energy-dispersive x-ray diffraction. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 62(1):63–70.
- Mezouar, M., Crichton, W. A., Bauchau, S., Thurel, F., Witsch, H., Torrecillas, F., Blattmann, G., Marion, P., Dabin, Y., Chavanne, J., Hignette, O., Morawe, C., and Borel, C. (2005). Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(5):659–664.
- Mirwald, P. (2005). Evidence of PVT anomaly boundaries of water at high pressure from compression and NaCl·2H<sub>2</sub>O dehydration experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 123(12):124715.
- Mishima, O. and Endo, S. (1978). Melting curve of ice VII. *The Journal of Chemical Physics*, 68(10):4417–4418.
- Moroz, V. (1965). Infrared spectroscopy of the Moon and the Galilean satellites of Jupiter. *Soviet Astronomy*, 9:999–1006.



- Mosqueira, I., Estrada, P., and Turrini, D. (2010). Planetesimals and Satellitesimals: Formation of the Satellite Systems. *Space Science Reviews*, 153:431–446.
- Mumma, M., DiSanti, M., Russo, N. D., Magee-Sauer, K., Gibb, E., and Novak, R. (2003). Remote infrared observations of parent volatiles in comets: A window on the early solar system. *Advances in Space Research*, 31(12):2563 – 2575.
- Munro, R. G., Block, S., Mauer, F. A., and Piermarini, G. (1982). Isothermal equations of state for H<sub>2</sub>O-VII and D<sub>2</sub>O-VII. *Journal of Applied Physics*, 68:4417–4418.
- Nabarro, F. R. N. (1947). Dislocations in a simple cubic lattice. *Proceedings of the Physical Society*, 59(2):256–272.
- Nagel, K. and Breuer, D. (2004). A model for the interior structure, evolution, and differentiation of Callisto. *Icarus*, pages 402–412.
- Nakamura, R. and Ohtani, E. (2011). The high-pressure phase relation of the MgSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system and its implication for the internal structure of Ganymede. *Icarus*, 211(1):648–654.
- Orlando, T. M., McCord, T. B., and Grievess, G. A. (2005). The chemical nature of Europa surface material and the relation to a subsurface ocean. *Icarus*, pages 528–533.
- Pater, I. and Lissauer, J. (2001). *Planetary Sciences*. Cambridge University press.
- Payne, M., Teter, M., Allan, D., Arias, T., and Joannopoulos, J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097.
- Peierls, R. E. (1940). *The Size of a Dislocation*. World Scientific Series in 20th Century Physics.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868.
- Perrillat, J. P., Daniel, I., Koga, K. T., and Reynard, B. (2005). Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study. *Earth and Planetary Science Letters*, 236:899–913.
- Petitgirard, S. (2009). *Interactions minérales – fluides aqueux en conditions extrêmes : mesures in situ par fluorescence X*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- Pilcher, C. B., Ridgway, S. T., and McCord, T. B. (1972). Galilean satellites: Identification of water frost. *Science*, 178:1087–1089.
- Pistorius, C. W. F. T., Pistorius, M. C., Blakey, J. P., and Admiraal, L. J. (1963). Melting Curve of Ice VII to 200 kbar. *The Journal of Chemical Physics*, 38(3):600–602.

- Pistorius, C. W. F. T., Rapoport, E., and Clark, J. B. (1968). Phase Diagrams of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at High Pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 38(3):600–602.
- Poirier, J.-P. (1985). Creep of Crystals.
- Pollack, J. B., Hubickyj, O., Bodenheimer, P., Lissauer, J. J., Podolak, M., and Greenzweig, Y. (1996). Formation of the giant planets by concurrent accretion of solids and gas. *Icarus*, 124:62–85.
- Polyakov, V. B. (2009). Equilibrium Iron Isotope Fractionation at Core-Mantle Boundary Conditions. *Science*, 323(5916):912–914.
- Postberg, F., Kempf, S., Schmidt, J., and Brilliantov, N. (2009). Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. *Nature*, 459:1098–1101.
- Postberg, F., Schmidt, J., Hillier, J., and Kempf, S. (2011). A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. *Nature*, 474:620–622.
- Poulsen, F. W. (1981). Ionic conductivity of solid lithium iodide and its monohydrate. *Solid State Ionics*, 2(1):53–57.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T. (2007). Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing. *Cambridge University Press*.
- Prockter, L. M., Lopes, R. M. C., Giese, B., Jaumann, R., Lorenz, R. D., Pappalardo, R. T., Patterson, G. W., Thomas, P. C., Turtle, E. P., and Wagner, R. J. (2010). Characteristics of Icy Surfaces. *Space Science Reviews*, 153(1-4):63–111.
- Pruzan, P., Chervin, J.-C., and Gauthier, M. (1990). Raman Spectroscopy Investigation of Ice VII and Deuterated Ice VII to 40 GPa. Disorder in Ice VII. *Europhysics Letters (EPL)*, 13(1):81–87.
- Pulay, P. (1980). Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393–398.
- Ragan, D. D., Gustavsen, R., and Schiferl, D. (1992). Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. *Journal of applied physics*, 72(12):5539–5544.
- Raulin, F., Hand, K., McKay, C., and Viso, M. (2010). Exobiology and Planetary Protection of icy moons. *Space Science Reviews*, 153:511–553.
- Raymond, S. N. (2006). Exotic Earths: Forming Habitable Worlds with Giant Planet Migration. *Science*, 313(5792):1413–1416.
- Saitta, A. M. and Datchi, F. (2003). Structure and phase diagram of high-density water: The role of interstitial molecules. *Physical Review E*, 67:020201.

- Sanchez-Valle, C. (2005). *Étude expérimentale des propriétés thermodynamiques des fluides aqueux de haute pression: Spéciation et réactivité chimique*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- Sanchez-Valle, C., Martinez, I., Daniel, I., Philippot, P., Bohic, S., and Simionovici, A. (2003). Dissolution of strontianite at high P-T conditions: An in-situ synchrotron X-ray fluorescence study. *American Mineralogist*, 88(7):978.
- Sasselov, D. (2008). Extrasolar planets. *Nature*, 451:29–31.
- Schmidt, C., Rickers, K., Bilderback, D. H., and Huang, R. (2007). In situ synchrotron-radiation XRF study of REE phosphate dissolution in aqueous fluids to 800 °C. *Lithos*, 95(1-2):87–102.
- Schoeck, G. (2005). The Peierls model: Progress and limitations. *Materials Science and Engineering A*, 400-401:7–17.
- Schoonjans, T., Brunetti, A., Golosio, B., Sanchez del Rio, M., Solé, V. A., Ferrero, C., and Vincze, L. (2011). The xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(11-12):776–784.
- Schubert, G., Hussmann, H., Lainey, V., Matson, D., McKinnon, W., Sohl, F., Sotin, C., Tobie, G., Turrini, D., and Van Hoolst, T. (2010). Evolution of Icy Satellites. *Space Science Reviews*, 153:447–484.
- Shaw, G. H. (1986). Elastic properties and equation of state of high pressure ice. *The Journal of Chemical Physics*, 84(10):5862–5868.
- Shimizu, H., Nabetani, T., Nishiba, T., and Sasaki, S. (1996). High-pressure elastic properties of the VI and VII phase of ice in dense H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O. *Physical Review B*, 53(10):6107–6110.
- Shirley, J. H., Dalton, J. B., Prockter, L. M., and Kamp, L. W. (2010). Europa’s ridged plains and smooth low albedo plains: Distinctive compositions and compositional gradients at the leading side–trailing side boundary. *Icarus*, 210:358–384.
- Showman, A. P. and Malhotra, R. (1997). Tidal Evolution into the Laplace Resonance and the Resurfacing of Ganymede. *Icarus*, 127:93–111.
- Showman, A. P., Stevenson, D. J., and Malhotra, R. (1997). Coupled Orbital and Thermal Evolution of Ganymede. *Icarus*, 129(2):367–383.
- Simon, F. E. and Glatzel, G. (1929). Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 178:309–316.
- Siu, C.-K., Fox-Beyer, B. S., Beyer, M. K., and Bondybey, V. E. (2006). Ab Initio Molecular Dynamics Studies of Ionic Dissolution and Precipitation of Sodium Chloride and Silver Chloride in Water Clusters, NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and AgCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 6, 10, and 14. *Chemistry - A European Journal*, 12(24):6382–6392.

- Skulski, T., Minarik, W., and Watson, E. B. (1994). High-pressure experimental trace-element partitioning between clinopyroxene and basaltic melts. *Chemical Geology*, 117(1-4):127–147.
- Sloan, E. D. and Koh, C. (2007). *Clathrate Hydrate of Natural Gases*. Dekker, New York.
- Sohl, F. (2002). Implications from Galileo Observations on the Interior Structure and Chemistry of the Galilean Satellites. *Icarus*, 157(1):104–119.
- Sohl, F., Choukroun, M., Kargel, J., Kimura, J., Pappalardo, R., Vance, S., and Zolotov, M. (2010). Sub-surface Water Oceans on Icy Satellites: Chemical Composition and Exchange Processes. *Space Science Reviews*, 153:485–510.
- Sohl, F., Hussmann, H., Schwentker, B., and Spohn, T. (2003). Interior structure models and tidal Love numbers of Titan. *Journal of Geophysical Research*, 108(E12):5130.
- Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., and Susini, J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1):63–68.
- Somayazulu, M., Shu, J., and Zha, C. (2008). In situ high-pressure X-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O ice VII. *The Journal of Chemical Physics*, 128:064510.
- Soper, A. and Ricci, M. (2000). Structures of High-Density and Low-Density Water. *Physical review letters*, 84(13):2881–2884.
- Sotin, C. and Grasset, O. (2007). Mass-radius curve for extrasolar Earth-like planets and ocean planets. *Icarus*, 191:337–351.
- Steeds, J. W. (1973). *Introduction to anisotropic elasticity theory of dislocations*. Clarendon Pr.
- Stevenson, D. J. (1992). Interior of Titan. *Symposium on Titan*, 338:29–33.
- Stewart, S. (2005). Shock properties of H<sub>2</sub>O ice. *Journal of Geophysical Research*, 110:E03005.
- Swain, M. R., Deroo, P., Griffith, C. A., Tinetti, G., Thatte, A., Vasisht, G., Chen, P., Bouwman, J., Crossfield, I. J., Angerhausen, D., Afonso, C., and Henning, T. (2010). A ground-based near-infrared emission spectrum of the exoplanet HD 189733b. *Nature*, 463(7281):637–639.
- Tchijov, V., Keller, J., and Rodríguez-Romo, S. (1997). Kinetics of Phase Transitions Induced by Shock-Wave Loading in Ice - The Journal of Physical Chemistry B (ACS Publications). *Journal of Chemical Chemistry*, 101:6215–6218.
- Tkachev, S., Nasimov, R., and Kalinin, V. (1996). Phase diagram of water in the vicinity of the triple point. *The Journal of Chemical Physics*, 105(9):3722–3725.

- Tobie, G. (2003). *Impact du chauffage de marée sur l'évolution géodynamique d'Europe et de Titan*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- Tobie, G., Grasset, O., Lunine, J., Mocquet, A., and Sotin, C. (2005). Titan's internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model. *Icarus*, 175(2):496–502.
- Valenti, P., Bodnar, R. J., and Schmidt, C. (2012). Experimental determination of H<sub>2</sub>O–NaCl liquid to 25 mass and 1.4 GPa: Application to the Jovian satellite Europa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92(C):117–128.
- Van Valkenburg, A. (1965). "Conference internationales sur les hautes pression.". *Le creusot, Saone et loire*.
- Vance, S., Bouffard, M., Choukroun, M., and Sotin, C. (2013). Aqueous and Solid-Phase Equations of State for the H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub> System: Prediction of Ocean and Ice Thicknesses for Ganymede and Other Icy Worlds. *LPI Contributions*.
- von Braun, K. et al. (2011). 55 Cancri: Stellar astrophysical parameters, a planet in the habitable zone, and implications for the radius of a transiting super-earth. *The Astrophysical Journal*, 740(1):49.
- Walker, A. M., Carrez, P., and Cordier, P. (2010). Atomic-scale models of dislocation cores in minerals: progress and prospects. *Mineralogical Magazine*, 74(3):381–413.
- Walrafen, G. E. (1982). Raman and x-ray investigations of ice VII to 36.0 GPa. *The Journal of Chemical Physics*, 77(4):2166.
- Weir, C. E., Lippincott, E. R., Van Valkenburg, A., and Bunting, E. N. (1959). Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *The Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 63A:55–62.
- Whalley, E. (1977). A detailed assignment of the OH stretching bands of ice I. *Canadian Journal of Chemistry*, 55(19):3429–3441.
- Wolanin, E., Pruzan, P., Chervin, J., Canny, B., Gauthier, M., Häusermann, D., and Hanfland, M. (1997). Equation of state of ice VII up to 106 GPa. *Physical Review B*, 56(10):5781–5785.
- Wolszczan, A. and Frail, D. A. (1992). A planetary system around the millisecond pulsar PSR1257+12. *Nature*, 355:145–147.
- Wood, B. J. and Blundy, J. D. (1997). A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129(2-3):166–181.

- Wood, B. J. and Blundy, J. D. (2001). The effect of cation charge on crystal–melt partitioning of trace elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(1-2):59–71.
- Wood, B. J. and Blundy, J. D. (2003). Trace Element Partitioning under Crustal and Uppermost Mantle Conditions: The Influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperature. In *Treatise on Geochemistry*, pages 395–424. Elsevier.
- XU, J. A., Mao, H. K., and BELL, P. M. (1986). High-Pressure Ruby and Diamond Fluorescence: Observations at 0.21 to 0.55 Terapascal. *Science*, 232(4756):1404–1406.
- Yamaoka, S. and Shimomura, O. (1980). Simultaneous measurements of temperature and pressure by the ruby fluorescence line. *Proceedings of the Japan Academy Ser. B*, 56:103–107.
- Yen, J. and Nicol, M. (1992). Temperature dependence of the ruby luminescence method for measuring high pressures. *Journal of applied physics*, 72(12):5535–5538.
- Zahnle, K., Dones, L., and Levinson, H. F. (1998). Cratering Rates on the Galilean Satellites. *Icarus*, 136(2):202–222.
- Zener, C. M. (1948). *Elasticity and inelasticity of metals*. University of Chicago Press, Chicago.
- Zeng, L. and Sasselov, D. (2013). A Detailed Model Grid for Solid Planets from 0.1 through 100 Earth Masses. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 125(925):227–239.
- Zimmer, C., Khurana, K., and Kivelson, M. (2000). Subsurface oceans on Europa and Callisto: Constraints from Galileo magnetometer observations. *Icarus*, 147:329–347.
- Zolotov, M. Y. (2012). Aqueous fluid composition in CI chondritic materials: Chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus*, 220:713–729.
- Zolotov, M. Y. and Shock, E. L. (2001). Composition and stability of salts on the surface of Europa and their oceanic origin. *Journal of Geophysical Research*, 106(E12):32815–32827.

## Annexe:

# Équations d'état des glaces VI et VII de $\text{H}_2\text{O}$ pur

Le papier intitulé "Equations of states of ice VI and ice VII at high pressure and high temperature " (Bezacier et al., in prep.) concernant la détermination des équations d'état de la glace VI et de la glace VII est encore en cour d'écriture et devrait pouvoir figurer dans la version finale de ce manuscrit. Je donne ici un rapide résumé en incluant les figures et les résultats principaux de ce travail expérimental.

Nous avons déterminé expérimentalement les équations d'état des glace VI et VII entre 1 et 10 GPa et entre 300 et 450 K. Les volumes de maille ont été mesurés en utilisant la diffraction des rayons X, source synchrotron, couplée avec le dispositif de cellule à enclume en diamant équipé d'un manchon chauffant. La pression a été mesurée à partir de la fluorescence du Rubis et d'un dispositif PRL (Betsa<sup>®</sup>). Les données de diffraction ont été traitées à l'aide du logiciel GSAS (Larson and Von Dreele, 2004) à l'aide d'un ajustement de type Le Bail (Le Bail et al., 1988). Deux exemples d'ajustement sont visible dans la figure 1

Les données de volume ont été ajustées à l'aide d'équations d'état de Birch-Murnaghan du second ordre (Birch, 1978) avec le formalisme décrit par Angel (2000) pour la partie thermique. Le choix d'utiliser ce formalisme plutôt qu'une équation de Birch-Murnaghan du troisième ordre, où la dérivée du module d'élasticité isotherme  $K'$  est différente de 4, est justifié lorsque l'on représente la pression normalisée  $F_E$  en fonction de la déformation eulérienne  $f_E$  aussi appelée " $F$ - $f$  plot" Angel (2000). Si les données expérimentales exprimées sous la forme de  $f_E$  et  $F_E$  avec  $f_E$  comme abscisse se distribuent sur une ligne horizontale, alors  $K'=4$ . Dans ce cas, le formalisme de Birch-Murnaghan du second ordre est suffisant pour ajuster correctement les données. La figure 2 illustre les données exprimées sous la forme de  $f_E$  et  $F_E$ .

Les paramètres des équations d'état pour la glace VI et VII sont reportés dans le tableau 4. Les données des principales équations d'état de la littérature ont été ajustées en utilisant le même formalisme pour comparaison.

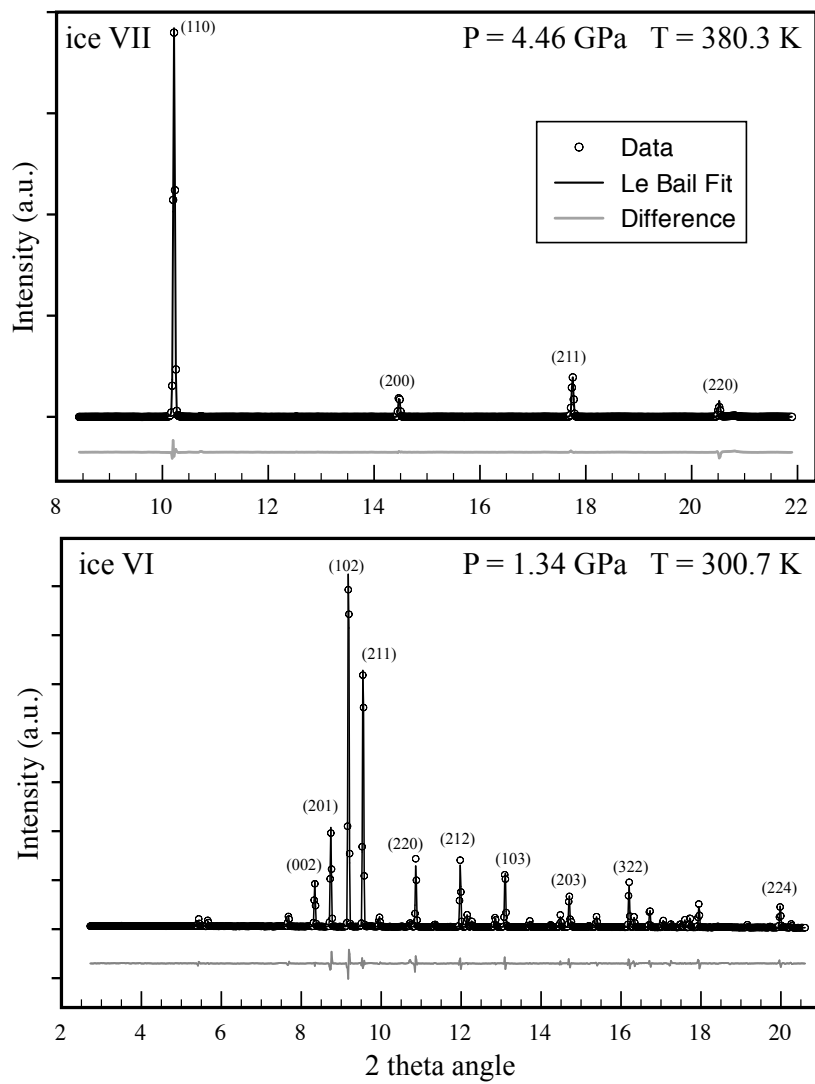


Figure 1: Exemple de diffractogramme ajusté pour la glace VI et la glace VII. Les principaux pics de diffraction sont indexés avec l'indice de Miller de chaque réflexion.

Les équations d'état déterminées lors de cette étude sont représentées avec les données expérimentales dans la figure 3.



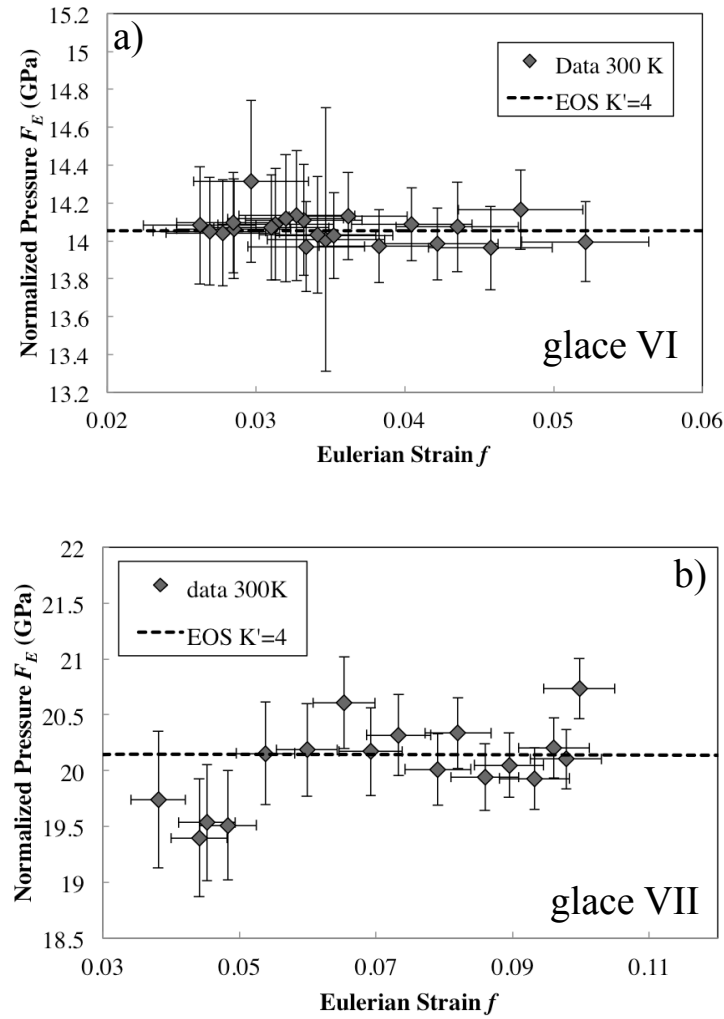


Figure 2: " $F$ - $f$  plot" pour la glace VI et la glace VII. Les données s'alignent sur une droite horizontale correspondant à  $F_E = K_0$  représentée par un trait noir en tirets, où  $K_0$  est le module d'élasticité isotherme déterminée par la suite.

Tableau 4: Paramètres des équations d'état de Birch-Murnaghan du second ordre déterminés dans cette étude, comparés aux paramètres des équations d'état utilisant le même formalisme ajustées aux données de Fortes et al. (2012) et de Fei et al. (1993).

Glace VI				
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$V_0$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$K_0$ (GPa)	$\alpha_0$
Cette étude	235.31(35)	14.17(2)	14.05(24)	14.6(1.4)
Fortes et al. (2012) (D <sub>2</sub> O)	232.17(31)	13.98(2)	16.71(33)	17.9(1.0)
Glace VII				
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$V_0$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$K_0$ (GPa)	$\alpha_0$
Cette étude	41.48(5)	12.49(2)	20.14(17)	11.6(5)
Fei et al. (1993)	40.84(18)	12.30(5)	24.09(60)	11.4(7)

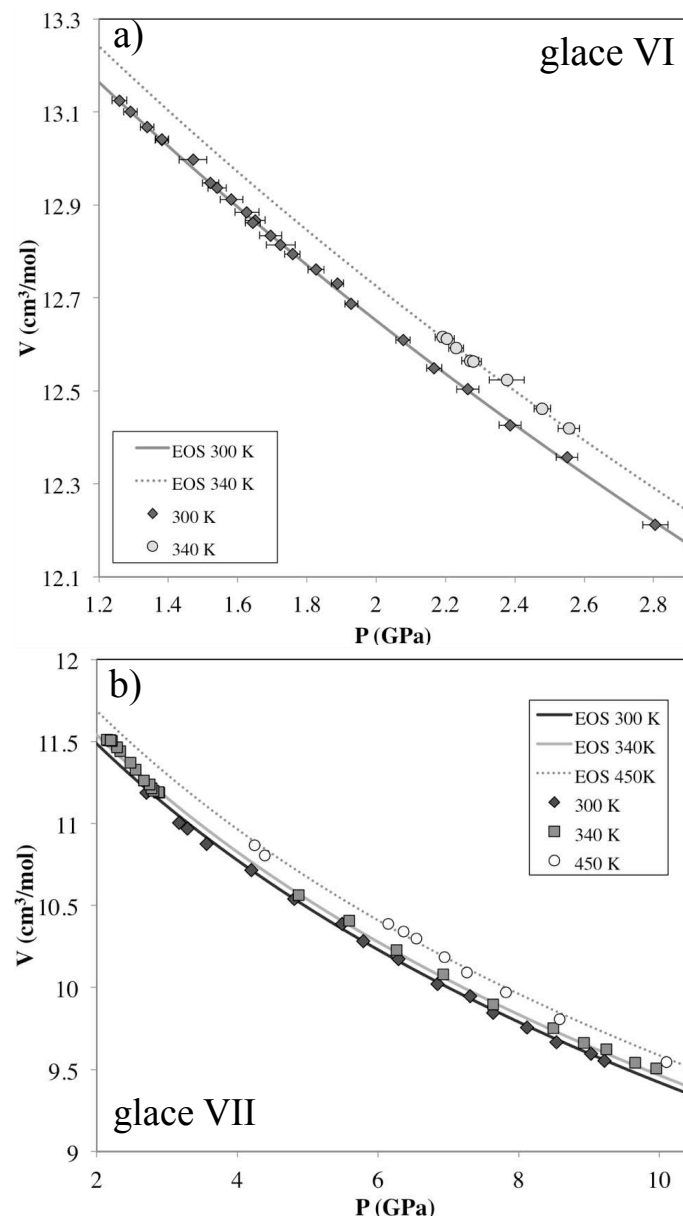


Figure 3: Données de volume et de pression de la glace VI (a) et de la glace VII (b) mesurées expérimentalement, et équations d'état ajustées aux données pour plusieurs isothermes. b) Les erreurs sur la mesure de pression et le volume sont contenues dans la taille des symboles.

## Pétrologie et rhéologie des glaces planétaires de haute pression

La glace de H<sub>2</sub>O est présente dans de nombreux environnements planétaires, et notamment sous forme de polymorphe de haute pression au sein des satellites de glaces ainsi que dans le manteau des planètes extrasolaires, dites planètes océan. La diversité des conditions thermodynamiques prédite au sein de ces corps planétaires a souligné le besoin de nouvelles données de laboratoire et de calculs sur les glaces de H<sub>2</sub>O afin de pouvoir modéliser leur évolution et leur structure interne.

Si les propriétés structurales et spectroscopiques des pôles purs de ces glaces sont déjà relativement bien connues, une description pétrologique plus réaliste des solutions solides et des phases riches en impureté, manque encore à la communauté. Ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude de la fusion des glaces VI et VII dans le binaire H<sub>2</sub>O-NaCl grâce aux techniques de cellules à enclumes en diamants et la spectroscopie vibrationnelle Raman. Ces données ont été complétées par des mesures du fractionnement du sel analogue RbI entre les glaces VI et VII et le fluide aqueux en utilisant la cartographie de fluorescence X et de diffraction des rayons X réalisées à l'European Synchrotron Research Facility (Grenoble). Ceci a permis de mettre en évidence une inversion de densité entre le fluide riche en sel et la glace VI et de révéler une forte différence de partage du sel entre la glace VI et la glace VII avec un coefficient de partage du RbI estimé à  $K_d^{(VI-VII)} = 4.5(\pm 2.7)10^{-2}$ .

Au sein des plus gros corps riches en H<sub>2</sub>O appelés planètes océan, le manteau de glace potentiellement épais de plus de 1000 km abrite un type de glace de ultra haute pression appelé glace X. Cette phase de la glace d'eau est unique de part sa structure cristallographique ionique, contrairement aux autres glaces de plus basse pression, toutes de structure moléculaire. Cette caractéristique structurale et l'absence de données concernant ses propriétés mécaniques ont motivé l'étude de ses propriétés élastiques et plastiques. Ainsi à partir de calculs *ab initio* et du modèle de Peierls Nabarro, j'ai pu déterminer une forte variation de l'anisotropie élastique avec la pression, les différentes structures de cœurs des dislocations vis et coin et les systèmes de glissement préférentiels au sein de la glace X dans son champ de stabilité de 100 à 350 GPa. Nos calculs suggèrent que la déformation de la glace X est toujours localisée sur le plan {110} et que le système  $\langle 110 \rangle \{110\}$  contrôle la déformation plastique en dessous de 250 GPa et que le système  $\langle 100 \rangle \{110\}$  est dominant à plus haute pression. Nos résultats montrent aussi que si l'anisotropie élastique augmente rapidement avec la pression, la plasticité de la glace X devient quasi-isotrope à 350 GPa.

## Petrology and rheology of high pressure planetary ices

H<sub>2</sub>O ice is found in a variety of planetary environments, notably in the form of high pressure *polymorphs* inside icy moons and extrasolar ocean planets. The great diversity of thermodynamic conditions predicted inside such planetary bodies, reveals the need for new experimental and computational data to allow modeling of their internal structure and dynamics.

Structural and spectral properties of H<sub>2</sub>O pure ices have been intensively studied, but surprisingly there is a lack of petrological data on impurities rich ice solid solutions. This Ph.D. thesis work focused on the study of ice VI and ice VII fusion curves in the H<sub>2</sub>O-NaCl binary, using diamond anvil cell and Raman spectroscopy. We later determined the partitioning of the NaCl analog salt, RbI, between ice VI and VII and the aqueous fluid using X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques at the European Synchrotron Research Facility (Grenoble). Our results enable us to observe a density inversion between ice VI and the salty fluid, and to measure a strong difference in salt partitioning between ice VI and ice VII with a partition coefficient of  $K_d^{(VI-VII)} = 4.5(\pm 2.7)10^{-2}$ .

Inside the largest H<sub>2</sub>O rich planetary bodies, called ocean planets, the icy mantle, putatively more than 1000 km thick, shelters an ultra high pressure ice form called ice X. This H<sub>2</sub>O ice phase is unique because of its ionic crystallographic structure, in contrast with lower pressure ices *polymorphs*, all being molecular solids. This characteristic coupled with the fact that no data are available yet on its mechanical properties, encouraged us to study its elastic and plastic properties. Using *ab initio* calculations and the Peierls Nabarro model, I showed the strong variation of elastic anisotropy with increasing pressure and determined the dominant slip system inside the structure of ice X over its entire pressure stability range from 100 to 350 GPa. Our calculations suggest that plasticity in ice X is dominated by displacement always occurring on the {110} glide plane. Also, it reveals that the  $\langle 110 \rangle \{110\}$  glide system is dominant below 250 GPa and that the  $\langle 100 \rangle \{110\}$  slip system controls the plasticity of ice X. Our results also show that, if elastic anisotropy of ice X is strongly increasing with increasing pressure, the plasticity becomes almost isotropic at 350 GPa.